



TESIS - SK142502

**FABRIKASI MEMBRAN KOMPOSIT BERBASIS
KITOSAN/ ASAM SULFOSUKSINAT DENGAN
FILLER NANOMONTMORILLONIT**

YOHANA IVANA KEDANG
NRP 1415 201 005

DOSEN PEMBIMBING
LUKMAN ATMAJA, M.Si., Ph.D.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA FISIK
DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



THESIS - SK142502

FABRICATION OF COMPOSITE MEMBRAN CHITOSAN/ SULFOSUCCINIC ACID-FILLER NANOMONTMORILLONITE

YOHANA IVANA KEDANG
NRP 1415 201 005

SUPERVISOR
LUKMAN ATMAJA, M.Si., Ph.D.

MAGISTER PROGRAM
EXPERTISE FIELD OF PHYSICAL CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
Yohana Ivana Kedang
NRP. 1415 201 005

Tanggal Ujian : 13 Juni 2017
Tanggal Wisuda : September 2017

Disetujui oleh :

1. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.
NIP. 19610816 198903 1 001

(Pembimbing)

2. Dr. Hendro Juwono, M.Si.
NIP. 19610606 198803 1 001

(Penguji)

3. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si.
NIP. 19730112 199802 2 001

(Penguji)

4. Yatim Lailun Ni'mah, M.Si., Ph.D.
NIP. 19840524 200812 2 006

(Penguji)



Dekan
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Prof. Dr. Basuki Widodo, M.Sc.
NIP. 19650605 198903 1 002

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas anugerah yang telah dilimpahkan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan tesis yang berjudul **“Fabrikasi Membran Komposit Berbasis Kitosan/Asam Sulfosuksinat dengan *Filler* Nanomontmorillonit”**.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan tesis ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing atas semua bimbingan dan arahan dalam penyusunan tesis serta nasihat dan motivasi yang sangat berharga untuk terus mengembangkan potensi diri.
2. Dosen-dosen penguji atas arahan dan saran untuk penelitian ini.
3. Prof. Mardi Santoso, Ph.D, selaku Kaprodi Magister Kimia ITS.
4. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc, selaku Ketua Departemen Kimia ITS.
5. Dr. Djoko Hartanto, M.Si, selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi.
6. Semua Bapak dan Ibu Dosen Departemen Kimia ITS atas nasihat, bimbingan dan motivasi yang diterima penulis selama ini.
7. Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) untuk kepercayaan dan kesempatan yang diberikan dalam bentuk beasiswa untuk melanjutkan studi ke program pascasarjana (S2).
8. Bapak Yohanes Dagang Kedang, mama Sisilia Marselina Fernandez, Ka Petrus o.w laru, anak Yoga, tata Yanti, tata Feliks, enga silches, enga Ari, adik Noken, keponakan Haliando atas semua bentuk dukungan, doa dan motivasi bagi penulis untuk menyelesaikan studi S2.
9. Ade Randy M.Iqbal, ka Mada, ka Jopa, ka Lena, ka Artin, ka agnes, ade Dedi, ka Elis, teman-teman kimia S2 2015 dan tim riset *Fuel Cell* atas motivasi dan dukungannya.
10. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa dalam tesis ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan. Semoga tesis ini dapat bermanfaat baik bagi penulis maupun dalam pengembangan ilmu pengetahuan.

Surabaya, Juni 2017

Penulis

FABRIKASI MEMBRAN KOMPOSIT BERBASIS KITOSAN/ASAM SULFOSUKSINAT DENGAN *FILLER* NANOMONTMORILLONIT

Nama : Yohana Ivana Kedang
NRP : 1415 201 005
Departemen : Kimia ITS
Pembimbing : Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

ABSTRAK

Fabrikasi membran kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfosuksinat telah berhasil dilakukan dengan metode inversi fasa. Tujuan penelitian ini adalah untuk meningkatkan sifat dan kinerja membran komposit dengan meninjau pengaruh penambahan *filler* partikel montmorillonit berukuran nano. Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap yakni ekstraksi kitosan dari kulit udang, sintesis nanomontmorillonit, fabrikasi membran, karakterisasi membran dan uji kinerja membran. Karakterisasi membran terdiri dari karakterisasi FTIR, SEM, AFM sedangkan uji kinerja membran terdiri dari uji kapasitas penukar ion, permeabilitas metanol dan konduktivitas proton. Hasil FTIR menunjukkan membran komposit telah berhasil difabrikasi. Analisa topografi dan morfologi 2D dan 3D dengan AFM dan SEM memperlihatkan interaksi yang terjadi antara kitosan, nanomontmorillonit dan asam sulfosuksinat. Peningkatan konsentrasi *filler* menampilkan permukaan membran yang kasar dan terjadi aglomerasi yang terlihat pada permukaan membran. Konduktivitas proton, kapasitas penukar ion dan permeabilitas metanol meningkat seiring dengan penambahan konsentrasi *filler*. Pada variasi konsentrasi *filler* yang ditambahkan dalam matriks membran komposit ini, konsentrasi optimum diperoleh membran komposit kitosan/nanomontmorillonit 3%/asam sulfosuksinat dengan konduktivitas proton sebesar $9,47 \times 10^{-3}$ S/cm pada suhu 80°C.

Kata kunci: Kitosan, Nanomontmorillonit, Asam Sulfosuksinat, Kopresipitasi, Kapasitas Penukar Ion, Permeabilitas Metanol, Konduktivitas Proton.

Fabrication of Composite Membrane Based on Chitosan/ Sulfosuccinic Acid-Filler Nanomontmorillonite

Name : Yohana Ivana Kedang
NRP : 1415 201 005
Department : Chemistry ITS
Supervisor : Lukman Atmaja, M.Si, Ph.D

ABSTRACT

Fabrication of chitosan/nanomontmorillonite/Sulfosuccinic acid composite membranes has been conducted by phase inversion method. The aim of this research is to improve the properties and performance of composite membranes by reviewing the effect of the addition of nano-sized montmorillonite particle filler. The research consisted of several stages an extraction of chitosan, synthesis of nanomontmorillonite, fabrication of membrane composite, characterization of the membrane, and performance test of the membrane. Characterization of membrane consists of FTIR, SEM, AFM, and performance tests of membrane consists of ion exchange capacity, methanol permeability, and proton conductivity. The result of FTIR obtained that the composite membrane has been successfully fabricated. Analysis of 2D and 3D topographic and morphological of AFM and SEM show the interactions that occur between chitosan, nanomontmorillonite, and sulfosuccinic acid. The addition of filler concentration indicates a rough membrane surface and agglomeration occurs on the membrane surface. Proton conductivity, ion-exchange capacity, and methanol permeability increase with the addition of filler concentration. In the variation of filler, the optimum value is at nanomontmorillonite 3% and the related composite membrane produce proton conductivity of 9.47×10^{-3} S/cm at a temperature of 80 °C.

Keywords: Chitosan, Nanomontmorillonit, Sulfosuccinic Acid, co-precipitation, Ion Exchange Capacity, Permeability Methanol, Proton Conductivity

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL

LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT.....	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	5
1.3 Batasan Masalah	5
1.4 Tujuan Penelitian	6
1.5 Manfaat Penelitian	6

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Bahan Bakar.....	7
2.2 <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	9
2.3 Membran Komposit Organik-Anorganik.....	11
2.4 Kitosan Sebagai Matriks Organik Membran	12
2.5 Montmorillonit Sebagai <i>Filler</i> Anorganik Polimer	17

2.6 Pengaruh Ukuran Partikel <i>Filler</i> pada Membran Komposit.....	22
2.7 Karakterisasi Membran Komposit	
Kitosan/Nanomontmorillonit/Asam Sulfosuksinat.....	26
2.7.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	26
2.7.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	28
2.7.3 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	29
2.7.4 <i>Particle Size Analyser</i> (PSA).....	31
2.7.5 <i>Atomic Force Microscopy</i> (AFM)	31
2.7.6 Uji Kapasitas Penukar	32
2.7.7 Uji Permeabilitas Metanol	33
2.7.8 Uji Konduktivitas Proton.....	34

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat Penelitian	35
3.1.1 Bahan-Bahan Penelitian	35
3.1.2 Alat-Alat Penelitian	35
3.2 Prosedur Kerja	
3.2.1 Ekstraksi Kitosan.....	36
3.2.1.1 Preparasi Serbuk Kulit Udang	36
3.2.1.2 Deproteinasi.....	36
3.2.1.3 Demineralisasi	36
3.2.1.4 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan	37
3.2.2 Sintesis Nanomontmorillonit.....	37

3.2.3 Pembuatan Membran Kitosan dan Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorillonit/Asam Sulfosuksinat	38
3.2.3.1 Membran Kitosan.....	38
3.2.3.2 Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorillonit (3, 5, 10 dan 15%/Asam Sulfosuksinat	38
3.2.4 Karakterisasi Membran dengan FTIR.....	39
3.2.5 Karakterisasi Nanomontmorillonit dengan PSA.....	39
3.2.6 Karakterisasi Nanomontmorillonit dengan XRD.....	39
3.2.7 KarakterisasiMembran dengan SEM	40
3.2.8 Karakterisasi Membran dengan AFM.....	41
3.2.9 Uji Kapasitas Penukar Ion	41
3.2.10 Uji Permeabilitas Metanol	42
3.2.11 Pengukuran Konduktivitas Proton	43

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang	45
4.1.1 Ekstraksi Kitin	45
4.1.2 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan	49
4.2 Sintesis Nanomontmorillonit	52
4.2.1 Analisa Ukuran Partikel dengan PSA	53
4.2.2 Analisa Morfologi Nanomontmorillonit dengan SEM	56
4.2.3 Analisa Menggunakan XRD	58

4.3 Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorilonit/Asam Sulfoksuksinat	62
4.4 Karakterisasi Membran.....	63
4.4.1 Analisa Gugus Fungsi Menggunakan Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR).....	63
4.4.2 Analisa Morfologi Permukaan Membran Menggunakan <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	66
4.4.3 Analisa Topografi Membran Komposit Menggunakan <i>Atomic Force Microscopy</i> (AFM)	69
4.4.4 Kapasitas Penukar Ion (KPI)	71
4.4.5 Analisa Permeabilitas Metanol.....	72
4.4.6 Analisa Konduktivitas Proton.....	74
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan.....	79
5.2 Saran	80
DAFTAR PUSTAKA	81
LAMPIRAN	91

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema Perangkat Sel Bahan Bakar	9
Gambar 2.2 Struktur (a) Kitin (b) Kitosan	13
Gambar 2.3 Spektra IR Pada Daerah 700-1200 cm^{-1} pada PMA	15
Gambar 2.4 Spektra IR Pada Daerah 2400-4000 cm^{-1} pada PMA.....	15
Gambar 2.5 Struktur Kimia dari Ionisasi <i>Cross-link</i> Kitosan.....	16
Gambar 2.6 Struktur Montmorillonit.....	19
Gambar 2.7 Struktur Membran Komposit Kitosan/Montmorillonit	20
Gambar 2.8 Spektrum FTIR pada Membran CS murni dan membran CS/SSA.....	27
Gambar 2.9 Tipe gambar SEM <i>Cross Section</i> (a) membran CS, (b) membran CS/PVA (c) membran CS/PVA/SSA	28
Gambar 2.10 Difraksi Sinar X	29
Gambar 2.11 Tipe AFM <i>Cross Section</i> (a,b) membran CS, (c,d) membran CS/PVA (e,f) membran CS/PVA/SSA	31
Gambar 3.1 Alat SEM.....	40
Gambar 3.2 Alat AFM	41
Gambar 3.3 Skema alat uji permeabilitas	43
Gambar 3.4 Pengukuran konduktivitas proton	44
Gambar 4.1 Serbuk kulit udang	46
Gambar 4.2 Serbuk udang hasil deproteinasi	46
Gambar 4.3 Hasil uji nidhidrin (a) Serbuk kulit udang (b) Serbuk kulit udang deproteinasi.....	47
Gambar 4.4 Kitin hasil deproteinasi dan demineralisasi	48
Gambar 4.5 Kitosan hasil deasetilasi	49
Gambar 4.6 Spektra FTIR (a) Kitin (b) Kitosan	51
Gambar 4.7 Penampakan serbuk (a) Sampel I, (b) Sampel II dan (c) Sampel III.....	53

Gambar 4.8 Grafik distribusi ukuran partikel montmorillonit dan nanomontmorillonit untuk sampel I (a), sampel II (e) dan sampel III (i).....	55
Gambar 4.9 Grafik penggabungan distribusi ukuran partikel montmorillonit dan nanomontmorillonit.....	56
Gambar 4.10 Micrograf SEM montmorillonit (a) sampel I, (b) sampel II dan (c) sampel.....	57
Gambar 4.11 Hasil XRD (a) Sampel I, (b) Sampel II, (c) Sampel III.....	60
Gambar 4.12 Penampakan membran (a) CS (b) Cs/NanoMMT3%/SSA (c) Cs/NanoMMT5%/SSA (d) Cs/NanoMMT10%/SSA (e) Cs/NanoMMT 5%/SSA.....	63
Gambar 4.13 Spektra FTIR dari membran (a) CS, (b) CS/NanoMMT 3%/SSA, (c) CS/NanoMMT 5%/SSA, (d) CS/NanoMMT 10%/SSA dan (e) CS/NanoMMT 15%/SSA.....	64
Gambar 4.14 Struktur membran komposit kitosan/nanomontmorillonit/asam Sulfosuksinat	66
Gambar 4.15 Micrograf SEM pada membran (a) CS (b) Cs/NanoMMT3%/SSA (c) Cs/NanoMMT5%/SSA (d) Cs/NanoMMT10%/SSA (e) Cs/NanoMMT 5%/SSA.....	68
Gambar 4.16 Micrograf AFM pada membran (a) CS (b) Cs/NanoMMT3%/SSA (c) Cs/NanoMMT5%/SSA (d) Cs/NanoMMT10%/SSA (e) Cs/NanoMMT 5%/SSA.....	70
Gambar 4.17 Hasil uji kapasitas penukar ion.....	72
Gambar 4.18 Kurva hubungan antara konsentrasi nanomontmorillonit dan permeabilitas metanol	74
Gambar 4.19 Kurva pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton pada berbagai konsentrasi nanomontmorillonit.....	77
Gambar 4.20 Kurva pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton pada berbagai variasi konsentrasi nanomontmorillonit	78

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> (DMFC)	10
Tabel 2.2 Rangkuman dari sifat membran kitosan yang dicampur dengan <i>filler</i> anorganik.	14
Table 2.3 Karakteristik Sifat Fisika dan Kimia dari Montmorilonit.....	18
Tabel 2.4 MMT yang telah digunakan sebagai <i>filler</i> pada membran polielektrolit	21
Tabel 2.5 Daya Serap Air pada Membran Komposit Kitosan/HZM-5(%).....	22
Tabel 2.6 Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan/Zeolit- β	22
Tabel 2.7 Ukuran Partikel terhadap Daya Serap Air, Daya Serap Metanol, Konduktivitas Proton dan Permeabilitas Metanol	24
Tabel 4.1 Serapan FTIR pada kitin dan kitosan.....	51
Tabel 4.2 Ukuran rata-rata partikel montmorillonit.....	54
Tabel 4.3 Karakteristik nanomontmorillonit	61
Tabel 4.4 Analisis gugus fungsi membran komposit CS/Nanomontmorilonit/SSA	65
Tabel 4.5 Permeabilitas metanol membran CS dan membran komposit CS/NanoMMT (3, 5, 10, 15%)/SSA.	73
Tabel 4.6 Konduktivitas proton membran CS dan membran komposit CS/NanoMMT (3, 5, 10, 15%)/SSA	75

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. SKEMA PENELITIAN.....	91
LAMPIRAN B. PEMBUATAN LARUTAN	93
LAMPIRAN C. PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI	
KITOSAN METODE BASELINE	97
LAMPIRAN D. HASIL ANALISIS PSA	99
LAMPIRAN E. HASIL ANALISIS XRD.....	109
LAMPIRAN F. PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON	113
LAMPIRAN G. PERHITUNGAN KAPASITAS PERTUKARAN ION	119
LAMPIRAN H. PERHITUNGAN PERMEABILITAS METANOL	121

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Teknologi sel bahan bakar saat ini banyak dikembangkan di berbagai negara. Sistem ini menarik untuk dikembangkan karena mampu menghasilkan energi dengan konversi yang tinggi. Selain itu sel bahan bakar bersifat ramah lingkungan karena menghasilkan emisi rumah kaca yang rendah (Wang dkk, 2011). Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, ada lima jenis sel bahan bakar yakni AFC (*Alkaline Fuel Cell*), SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*), PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) dan PEMFC (*Proton Exchange Membran Fuel Cell*) (Spiegel, 2007; Radenahmad dkk, 2016; Grumey dkk, 2014).

Diantara kelima jenis sel bahan bakar tersebut PEMFC menjadi salah satu sel bahan bakar yang paling direkomendasikan sebagai sumber energi alternatif karena suhu operasi yang rendah dan memiliki densitas yang tinggi (Wang dkk, 2011). Salah satu bahan bakar yang banyak digunakan dalam PEMFC adalah metanol karena mudah diperoleh dan secara ekonomi adalah murah dan *renewable*. Sistem bahan bakar seperti ini dikenal dengan istilah DMFC (*Direct Methanol Fuel cell*).

Komponen utama DMFC adalah anoda, katoda dan membran. Pada DMFC, katoda secara langsung bertindak sebagai katalis untuk mempercepat terjadinya reaksi perubahan metanol di anoda. Metanol diumpankan pada anoda dan reaksi yang terjadi adalah oksidasi metanol menjadi karbondioksida (CO_2), proton dan elektron. Transport proton pada DMFC perlu mendapatkan perhatian yang khusus dan detail. Proton berpindah dari anoda ke katoda melalui membran polimer elektrolit dan kombinasi dengan oksigen dan elektron membentuk air sehingga peran membran sangat mempengaruhi kinerja DMFC. Secara konsep semua proton harus melewati membran dan tidak boleh berkumpul di anoda agar proton tidak mengganggu aliran elektron yang akan keluar melalui sirkuit luar, dari aliran sirkuit luar itulah munculnya energi listrik (Yang dkk, 2011).

Kemampuan dilewati proton menjadi kriteria penting yang harus dimiliki membran. Kemampuan ini disebut konduktivitas proton. Apabila suatu membran memiliki konduktivitas proton tinggi, maka kemungkinan kehilangan transfer proton dari anoda ke katoda dapat diperkecil bahkan dapat dihindari (Mikhailenko dkk, 2005). Adapun karakteristik lain dari membran yaitu memiliki permeabilitas metanol rendah, dan stabilitas termal yang tinggi. Menurut Yan dkk (2016) semakin tinggi selektivitas membran maka kinerja membran semakin baik sehingga permeabilitas terhadap metanol rendah.

Pada saat ini, Nafion[®] merupakan membran yang paling banyak digunakan karena konduktivitasnya yang tinggi. Akan tetapi membran ini memiliki harga yang cukup mahal dan permeabilitasnya terhadap metanol tinggi pada suhu operasi DMFC diatas suhu 80 °C. Oleh karena itu perlu dicari alternatif lain untuk mengatasi kekurangan-kekurangan tersebut. Perbaikan atas nafion umumnya berada pada dua konteks yaitu matriks yang menjadi material utama dan *filler* menjadi material pendukung. Konteks pertama riset adalah pemilihan matriks serta berbagai metode modifikasinya. Konteks kedua riset adalah pemilihan material *filler* serta berbagai modifikasinya pula.

Matriks merupakan membran polimer sebagai bahan dasar membran komposit dan *filler* merupakan material yang ditambahkan (aditif) untuk meningkatkan kinerja membran. Riset-riset yang telah didedikasikan untuk sintesis membran pada aplikasi DMFC diantaranya adalah material yang berbasis matriks biopolimer organik dengan *filler* dari senyawa-senyawa anorganik.

Salah satu matriks biopolimer yang telah digunakan adalah kitosan. Kitosan merupakan biopolimer alam yang mudah diperoleh, ramah lingkungan, bersifat hidrofilik, dapat dimodifikasi, kelembapan rendah dan memiliki stabilitas termal yang tinggi (Cui dkk, 2009). Sifat kitosan dapat bertindak sebagai penghalang metanol yang baik dimana sifat tersebut dipengaruhi oleh struktur kitosan yang memiliki tiga gugus fungsi yang reaktif dan polar yakni amina primer (-NH₂), hidroksil (-OH) dan eter (-O-) (Rahmatulloh, 2013). Akan tetapi, kitosan juga memiliki beberapa kekurangan yaitu (i) konduktivitas rendah dan (ii) tingkat *swelling* yang tinggi. Untuk mengatasi hal ini, kitosan perlu berikatan silang dengan asam sulfat atau material anorganik lain seperti silika, zirkonia

ataupun montmorillonit (Wu dkk, 2007). Material anorganik tersebut digabungkan dengan kitosan sebagai *filler*.

Pada penelitian ini akan digunakan material *filler* anorganik yaitu montmorillonit. Material ini memiliki luas permukaan yang besar yaitu $750 \text{ m}^2/\text{g}$ serta dapat dimodifikasi baik secara fisik maupun kimia (hasani dkk, 2010; Khartiheyen dkk, 2005). Menurut Tohidian dkk (2013) penambahan *filler* montmorillonit terhadap membran matriks kitosan dapat meningkatkan permeabilitas terhadap suhu. Hal ini terjadi karena terbentuknya jalur berliku-liku yang menahan metanol melewati membran, namun jika penambahannya berlebihan akan menyebabkan turunnya daya serap air membran dan menurunkan nilai konduktivitas protonnya. Penambahan *filler* MMT kedalam matriks polimer ternyata memiliki kelemahan pada interaksi antarmuka. Oleh karena itu, mengakibatkan metanol akan mudah melewati membran sehingga menurunkan permeabilitas metanol (Wu dkk, 2007), sehingga diperlukan upaya untuk meningkatkan kinerja membran komposit yang dihasilkan dari penggunaan MMT sebagai *filler*.

Penggunaan material *filler* anorganik dengan ukuran yang lebih kecil diketahui dapat meningkatkan performa dan kinerja membran untuk aplikasi sel bahan bakar. Hal ini disebabkan terjadinya peningkatan luas permukaan, daya dan kerapatan energi pada membran yang dihasilkan (Shahi dkk, 2005). Wang dkk (2008), membuat membran komposit kitosan/zeolite- β dengan variasi ukuran partikel 0,2-5 μm . Pada penelitian tersebut zeolit- β dengan ukuran 0,5-0,8 μm dan 4-5 μm menunjukkan bahwa partikel zeolit- β tidak dapat terdispersi dengan baik pada membran dan memiliki konduktivitas proton yang rendah. Namun kondisi optimal dengan konduktivitas proton yang mengalami peningkatan diperoleh pada kandungan zeolit- β 10% dengan ukuran partikel sekitar 0,2 μm . Oleh karena itu meningkatkan konduktivitas proton dan menurunkan permeabilitas metanol pada membran komposit perlu menurunkan ukuran partikel *filler*. Tohidian dkk (2013) membuat membran komposit termodifikasi montmorillonit (suatu bahan anorganik kaya silika) dan kitosan-asam fosfotungstat menghasilkan konduktivitas proton $1,08\text{-}1,46 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$.

Secara umum, metode pengurangan ukuran partikel suatu *filler* dapat dibagi menjadi dua yakni secara mekanik dan kimia. Wahyudi dkk (2010) telah berhasil mempreparasi zeolit alam menjadi ukuran nanopartikel menggunakan metode *bottom up* dengan alat *planetary ball mill*, ukuran partikel yang diperoleh 300 nm. Wang dkk (2008) membuat membran komposit kitosan/ HZSM-5 dengan variasi ukuran partikel, data yang diperoleh menunjukkan terjadi peningkatan daya serap air dan penurunan permeabilitas metanol seiring berkurangnya ukuran partikel zeolite HZSM-5. Wardhani dan Atmaja (2015) melaporkan penambahan surfaktan kationik dengan modifikasi metode sonikasi memberikan ukuran partikel montmorillonit 3-4 μm dan nilai konduktivitas proton sebesar $0,152 \times 10^{-4}$ S/cm.

Setiawan dkk (2015) melakukan preparasi nanosilika dengan metode presipitasi dan kopresipitasi. Nanosilika hasil presipitasi memiliki ukuran partikel yang tidak seragam dengan agregasi antar partikel yang kurang baik, kemudian dimodifikasi proses presipitasi dengan bahan berbasis polisakarida berupa tepung beras dan bubuk agar-agar terbukti mampu memperbaiki karakteristik nanosilika. Tepung beras yang digunakan dalam presipitasi menghasilkan nanosilika dengan karakteristik paling baik, yaitu ukuran partikel 185,45 nm, indeks polidispersitas 0,2540, ukuran kristal 22,44 nm, kristalinitas 28,76% dan morfologi partikel berupa serpihan. Metode presipitasi juga telah dikembangkan oleh Thuadaij dkk (2008), hasil yang diperoleh luas permukaan $656 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan ukuran partikel 20-30 nm.

Adapun modifikasi membran yang dilakukan dalam meningkatkan kinerja membran yaitu menambahkan agen pengikat silang. Cui dkk (2010) melaporkan dengan penambahan agen pengikat silang asam silikotungstat (SiWA) dan asam fosfotungstat (PWA) telah mampu meningkatkan kekuatan mekanik membran dan konduktivitas proton. Bhat dkk (2011) melakukan modifikasi poli vinil alkohol (PVA) dengan agen pengikat silang asam sulfoksuksinat memperoleh peningkatan konduktivitas proton dan penurunan lewatnya metanol pada membran terlihat signifikan. Asam sulfoksuksinat mampu meningkatkan konduktivitas proton maupun sifat mekanik dari membran (Bhat dkk, 2011).

Pengaruh penambahan agen pengikat silang asam sulfosuksinat juga menunjukan perbandingan antara kapasitas penukar ion dan konduktivitas proton. Jika nilai kapasitas penukar ion meningkat maka nilai konduktivitas proton juga meningkat. Hal ini disebabkan adanya ikatan hidrogen dan ikatan kovalen yang terjadi antara molekul kitosan dengan molekul asam sulfosuksinat sehingga mudahnya jalur transportasi proton pada membran

Berdasarkan literatur diatas maka pada penelitian ini dilakukan penurunan ukuran partikel montmorillonit menggunakan metode kopresipitasi. Dengan menurunnya ukuran partikel MMT dalam bentuk nano sebagai *filler* diduga kuat dapat meningkatkan karakteristik kinerja membran daripada MMT pada ukuran umumnya.

1.2 Permasalahan

Membran komposit berbasis kitosan dengan *filler* montmorillonit diketahui mampu meningkatkan konversi metanol sebagai bahan bakar (DMFC). Akan tetapi penggunaan *filler* montmorillonit berukuran mikro masih menimbulkan masalah baru yakni tingginya permeabilitas metanol. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah memodifikasi montmorillonit menjadi berukuran nano dan memakainya sebagai *filler*.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Produksi partikel nanomontmorillonit dari montmorillonit dengan metode ko-presipitasi.
2. Karakteristik nanomontmorillonit yang dilakukan meliputi distribusi ukuran partikel, ukuran kristal dan morfologi.
3. Produksi membran komposit berbasis kitosan/asam sulfosuksinat dilakukan dengan konsentrasi nanomontmorillonit yang divariasikan sebagai berikut: 3, 5, 10 dan 15 %.
4. Karakterisasi membran kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfosuksinat meliputi analisis gugus fungsi, morfologi, topografi, kapasitas penukar ion konduktivitas proton dan permeabilitas metanol.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Sintesis nanomontmorillonit dari montmorillonit.
2. Meningkatkan kinerja membran elektrolit berbasis kitosan dengan penambahan *filler* nanomontmorillonit.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini dapat dijadikan rujukan untuk mengembangkan kinerja sel bahan bakar dan nanomontmorillonit yang diproduksi dapat diaplikasikan pada sistem sel bahan bakar berbasis metanol dan sangat berpotensi untuk lebih dikembangkan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sel Bahan Bakar

Sel bahan bakar (*fuel cell*) digambarkan sebagai perangkat elektrokimia yang mengubah energi kimia dari bahan bakar (reaktan) seperti metanol, etanol atau etilen glikol menjadi energi listrik (Peighambardoust dkk, 2010). Demonstrasi sel bahan bakar pertama kali didesain pada tahun 1839 oleh Sir Wiliam Robert Grove. Sir Wiliam Robert Grove melakukan pembalikan elektrolisa air seperti mencampurkan hidrogen dan oksigen dengan elektroda platina sehingga menghasilkan energi listrik dan air sebagai hasil samping. Ludwig Mond dan Charles Langer juga mendesain *fuel cell* menggunakan udara dan gas buang industri batubara (Sharaf dan Orhan, 2014).

Komponen inti penyusun sel bahan bakar adalah anoda dan katoda dipisahkan oleh suatu membran lapis tipis yang bersifat semipermeabel atau permeabel sebagai konduktor proton. Pada sel bahan bakar, membran penukar proton atau PEM (*Proton Exchange Membrane*) merupakan membran tipis atau penghalang bermuatan negatif yang bersifat permeabel terhadap kation atau proton sedangkan anion tidak dapat melewati membran ini. Hal disebabkan adanya gaya *coulombic* dalam membran (Spiegel, 2007).

Proton internal dapat bertukar tempat dengan proton lainnya yang berada diluar fasa kontak dengan membran. PEM mengalami kontak dengan spesi ionik secara elektrostatis menarik ion positif dan menolak ion negatif. Muatan negatif pada membran mengadsorbsi ion positif (proton) tetapi menolak ion negatif (anion) yang dikenal dengan eksklusi Donan. Hal ini disebabkan oleh kesetimbangan termodinamik (kesetimbangan Donan) antara ion yang berada di larutan elektrolit dengan ion pada membran serta proton ditarik kembali kedalam larutan anion sehingga didalam larutan kenetralan muatan tetap terjaga. Hasil proton diakumulasi disekitar area membran permukaan larutan sehingga potensial donan meningkat secara efektif ketika menarik proton kedalam membran sementara anion kedalam larutan (Spiegel, 2007). Konsep serupa diaplikasikan oleh Grubb pada tahun 1959 mengusulkan penggunaan PEM sebagai elektrolit

polimer padat didalam sel elektrokimia. Kriteria PEM yang digunakan dalam sel bahan bakar harus memiliki karakteristik berikut (Kerres dkk, 2009):

1. Memiliki permeabilitas (metanol untuk DMFC) rendah ($< 5,6 \times 10^{-6}$ s/cm)
2. Memiliki konduktivitas proton yang tinggi ($> 0,08$ S/cm)
3. Dapat digunakan untuk memisahkan bahan bakar (metanol atau hidrogen) dengan oksigen
4. Memiliki kestabilan mekanik dan termal yang baik khususnya pada ($T > 80^\circ\text{C}$)
5. Memiliki tingkat elektro-osmotik terhadap aliran air rendah
6. Memiliki resistensi yang tinggi terhadap oksidasi, reduksi dan hidrolisis
7. Dapat mengadsorpsi bahan bakar.

Dalam aplikasi sel bahan bakar, membran polielektrolit berperan mengatur difusi cairan dan menentukan besarnya konduktivitas proton melalui jumlah proton yang bergerak melewati membran dari anoda ke katoda (Peighambardoust dkk, 2010). Menurut Carrete dkk (2001) terdapat beberapa kelebihan penggunaan sel bahan bakar adalah:

1. Mampu mengkonversi energi kimia menjadi energi listrik dengan efisiensi yang baik
2. Tanpa melalui proses pembakaran
3. Sel bahan bakar mampu beroperasi tanpa bising dan hampir tanpa polutan yang berbahaya bagi lingkungan
4. Waktu yang diperlukan untuk konstruksi dan instalansi pembangkit listrik lebih pendek dibanding sistem pembangkit batu bara dan nuklir
5. Biaya operasi rendah

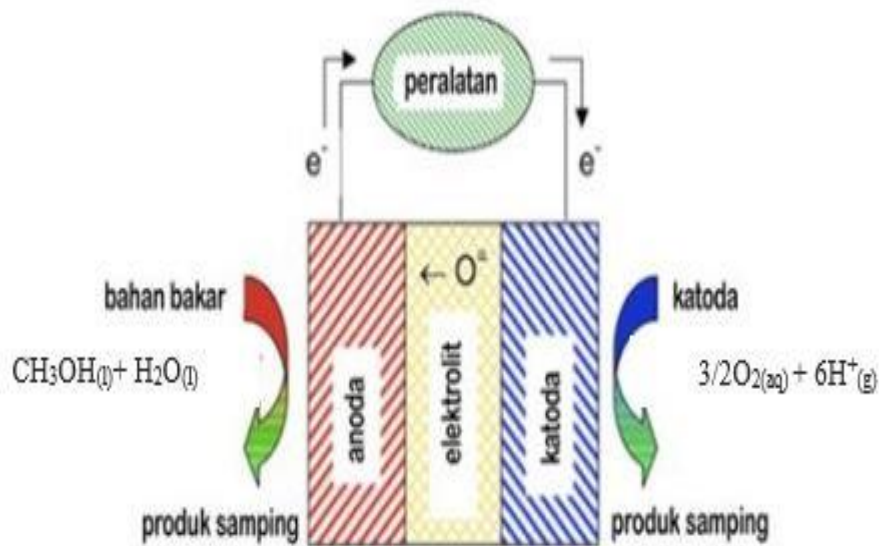
Seiring dengan berkembangnya aplikasi dalam sel bahan bakar sebagai energi alternatif, adapun pengaplikasiannya diterapkan pada bidang yang berbeda-beda seperti (Spiegel, 2007):

- a. *Alkaline Fuel Cell* (AFC)
- b. *Proton Exchange Membran Fuel Cell* (PEMFC)
- c. *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PACF)
- d. *Molten carbonate Fuel Cell* (MCFC)

- e. *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*
- f. *Direct Metanol Fuel Cell (DMFC).*

2.2 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

DMFC merupakan salah satu dari beberapa jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton (PEM) sebagai penghubung antara reaksi di katoda dan anoda. Berbeda dengan sel bahan bakar hidrogen cair, asam fosfat, maupun alkali, sel bahan bakar ini langsung memanfaatkan metanol untuk menghasilkan energi tanpa mengubah terlebih dahulu menjadi bentuk lain. Pada Gambar 2.1 menunjukkan skema perangkat sel bahan bakar. Pada DMFC katoda akan langsung bertindak sebagai katalis yang akan mempercepat terjadinya reaksi perubahan metanol di anoda (Radenahmad dkk, 2016). Berkaitan dengan karakteristik sistem DMFC dapat dilihat pada Tabel 2.1.



Gambar 2.1 Skema perangkat sel bahan bakar (Peighambardoust dkk, 2010)

Tabel 2.1 *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)

Parameter	Sifat DMFC
Sistem operasi pada suhu	$< 120^{\circ}\text{C}$
Reaksi pada anoda	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 6\text{e}^{-}$
Reaksi pada katoda	$3/2\text{O}_{2(\text{aq})} + 6\text{H}^{+}_{(\text{g})} + 6\text{e}^{-} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Reaksi Keseluruhan	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} + 3/2\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$
Elektroda anoda	Pt, PtRu
Elektroda katoda	Pt
Kekuatan listrik	$< 5\text{ kW}$

(Mallick dkk, 2016)

Salah satu komponen yang sangat penting pada DMFC adalah membran penukar proton (PEM) yang berfungsi sebagai jalur transportasi proton dari anoda ke katoda dan pembatas antara kedua elektroda pada sistem elektrokimia (Kim dkk, 2007). Masalah yang sering dijumpai pada DMFC adalah terjadinya permeabilitas metanol melalui membran yang sulit dihindari yang menyebabkan hilangnya metanol sebagai sumber bahan bakar sekitar 40%. Hal ini dapat menyebabkan laju reaksi menjadi lambat akibat pembentukan campuran yang terjadi di katoda sehingga dapat menurunkan kinerja DMFC (Juhana dkk, 2013). Oleh sebab itu, PEM yang digunakan pada aplikasi DMFC haruslah memiliki sifat permeabilitas metanol yang rendah sehingga metanol tidak dapat melewati membran ke katoda dalam jumlah yang besar. Hal ini disebabkan keberadaan metanol yang mengalir dari anoda ke katoda dapat mengganggu reaksi sehingga sistem kerja DMFC menjadi tidak efektif (Yan dkk, 2016).

Kelemahan dari DMFC adalah kurangnya membran pertukaran proton yang cocok. Sampai saat ini hanya membran Nafion yang telah luas digunakan sebagai membran dalam DMFC karena memiliki sifat konduktivitas proton yang tinggi dan stabilitas kimia yang baik. Namun nafion memiliki kekurangan yaitu permeabilitas metanol yang masih tinggi sehingga mengakibatkan penurunan kinerja sel dan kekuatan mekaniknya (Cui dkk, 2007). Adapun membran seperti poli eter sulfon, polivinil alkohol, polimida, polyphosphazene dan poli eter keton tersulfonasi (SPEEK) merupakan kandidat membran yang menjanjikan karena

memiliki sifat mekanik dan kimia yang baik namun semua polimer tersebut harus disulfonasi terlebih dahulu baru agar memiliki sifat hidrosifisitas yang tinggi sehingga dapat digunakan sebagai bahan polimer elektrolit membran (Gosalawit dkk, 2008).

Saat ini banyak penelitian yang menggunakan bahan dari alam seperti biopolimer kitosan yang mempunyai sifat lebih ramah lingkungan dan hemat biaya karena menggunakan kulit udang sebagai bahan dasar. Kitosan telah banyak digunakan dalam dunia medis, farmasi dan teknologi. Kitosan juga telah digunakan sebagai membran polimer elektrolit seperti polimer sel bahan bakar hidrogen, polimer sel bahan bakar metanol dan polimer sel bahan bakar alkali (Ma dan Sahai, 2013).

2.3 Membran Komposit Organik- Anorganik

Membran komposit organik-anorganik merupakan membran berbahan dasar polimer organik sebagai matriks dan material anorganik sebagai *filler*. Bahan-bahan tersebut banyak digunakan karena memiliki sifat-sifat khusus yang saling menguatkan ketika dipadukan. Polimer organik bersifat fleksibel, dielektrik tinggi dan mudah dalam penggunaannya. Material anorganik memiliki stabilitas termal tinggi dan bersifat kaku (Tripathi dan Shahi, 2011). Material anorganik dikompositkan ke dalam matriks polimer organik melalui dua cara yaitu:

1. Pembentukan *in situ* partikel anorganik ke dalam matriks polimer organik melalui reaksi sol-gel atau kristalisasi. Partikel anorganik dan matriks polimer organik berikatan kovalen.
2. Campuran secara fisik larutan polimer organik dengan *filler* anorganik dan diikuti dengan penuangan sederhana.

Wu dkk (2006) mengklasifikasi material *hybrid* organik-anorganik menjadi dua tipe yakni:

1. *Hybrid* dengan ikatan yang lemah (van der waals, ionik atau ikatan hidrogen) antara fase organik dan anorganik,
2. *Hybrid* dengan ikatan kovalen kuat atau ikatan kovalen ionik-kovalen.

Shahi dkk (2005) telah mensintesis membran komposit PVA-Silika dengan metode sol-gel pada suasana asam yang direndam asam fosfonik

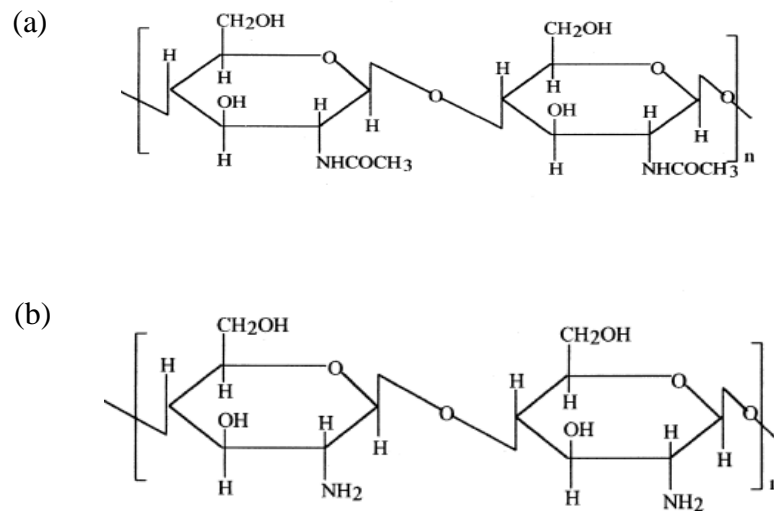
kemudian diaplikasikan untuk membran penukar ion. Membran yang didapatkan memiliki stabilitas mekanik, konduktivitas proton dan kapasitas penukar ion yang baik.

2.4. Kitosan sebagai Matriks Organik Membran

Kitosan adalah senyawa polimer alam turunan kitin yang diisolasi dari limbah perikanan, seperti kulit udang dan cangkang kepiting dengan kandungan kitin antara 55-70 %. Sumber bahan baku kitosan yang lain di antaranya kalajengking, jamur, cumi, gurita, serangga, laba - laba dan ulat sutera dengan kandungan kitin antara 5-45 %. Kitosan merupakan bahan kimia multiguna berbentuk serat dan merupakan kopolimer berbentuk lembaran tipis, berwarna putih atau kuning, tidak berbau. Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin melalui proses kimia menggunakan basa natrium hidroksida atau proses enzimatik menggunakan enzim *chitin deacetylase* (Permana dkk, 2015). Kitin memiliki nama senyawa poli [β -(1,4)-2 deoxy-D-glukopiranos]. Kitosan mengandung rantai lurus D-glukosamin dan residu N-asetil-D-glukosamin yang diikat dengan ikatan β -(1 \rightarrow 4) glikosidik. Kitosan memiliki sifat yang mudah terdegradasi, *biocompatible*, tidak beracun dan mudah diperoleh (Dutta dkk, 2004).

Struktur kimia kitin dan kitosan ditampilkan pada Gambar 2.2 terlihat struktur kimia kitin mirip dengan struktur dari selulosa hanya dibedakan oleh gugus yang terikat pada atom C2 yaitu -OH. Proses pembuatannya terlebih dahulu dilakukan penghilangan protein (deprotenasi) pada serbuk kulit udang menggunakan NaOH. Setiap akhir masing-masing perlakuan, endapan yang terbentuk dicuci dengan aquadest hingga pH netral (pH 7). Proses selanjutnya yakni penghilangan mineral (demineralisasi) serbuk kulit udang yang bebas protein menggunakan HCL pada temperatur tinggi untuk mendapatkan serbuk kulit udang bebas mineral (Ma dan Sahai, 2013). Proses akhir dari ekstraksi kitosan adalah penghilangan gugus asetil atau sering disebut sebagai proses deasetilasi menggunakan NaOH dan HCl dengan konsentrasi tinggi dan suhu tinggi sehingga diperoleh untuk terakhir kitosan atau poli-2amino-2-deoksi- β -D-Glukosa (Pillai dkk, 2009).

Kitosan memiliki sifat yang murni, hidrofilik dan tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut alkali, organik dan asam organik encer seperti asam laktat, asam format maupun asam asetat. Kitosan dilarutkan dalam asetat maka ion H^+ , H_3O^+ dan CH_3COO^- dalam lapisan akan terdispersi dalam pelarut kitosan sehingga dapat membawa pengaruh energi listrik. Ini berarti kitosan dalam media asam dapat menjadi pembawa proton atau polielektrolit karena protonasi dari gugus NH_2 (Mukoma dkk, 2004).



Gambar 2.2 Struktur (a) Kitin dan (b) Kitosan (Majeti dan Kumar, 2000)

Keuntungan dalam menggunakan kitosan ini adalah harganya lebih murah dan ramah terhadap lingkungan, hidrofilitas kitosan merupakan properti yang diinginkan untuk digunakan dalam suhu tinggi dan lingkungan kelembapan yang lebih rendah, permeabilitas metanol rendah, *backbone* pada kitosan memiliki gugus fungsional tertentu yang memungkinkan adanya modifikasi kimia dalam menyesuaikan sifat-sifatnya (Lufrano dkk, 2013). Padatan polimer elektrolit secara umum dibagi dalam dua kelas yakni komposit polimer ion terlarut dan polielektrolit (Grumey dkk, 2014). Kitosan dapat bertindak sebagai membran polielektrolit dan material matriks untuk membran komposit polimer ion terlarut.

Kitosan sebagai polimer alam sangat menarik perhatian karena merupakan padatan polimer elektrolit untuk aplikasi sel bahan bakar pada suhu rendah dan suhu sedang seperti *hydrogen-polymer electrolyte fuel cell* (PEFC) dan

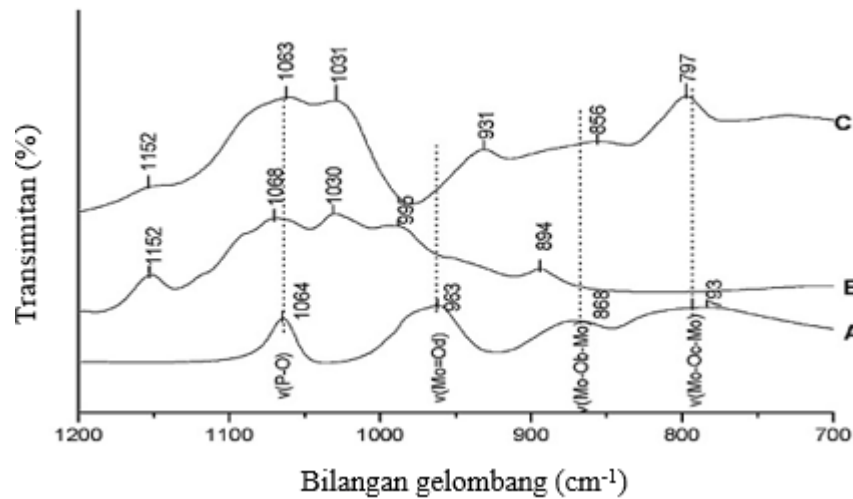
direct metanol fuel cell (DMFC). Tabel 2.2 menunjukkan beberapa penelitian menggunakan kitosan sebagai matriks pada membran komposit.

Tabel 2.2 Rangkuman dari sifat membran kitosan yang dicampur dengan *filler* anorganik.

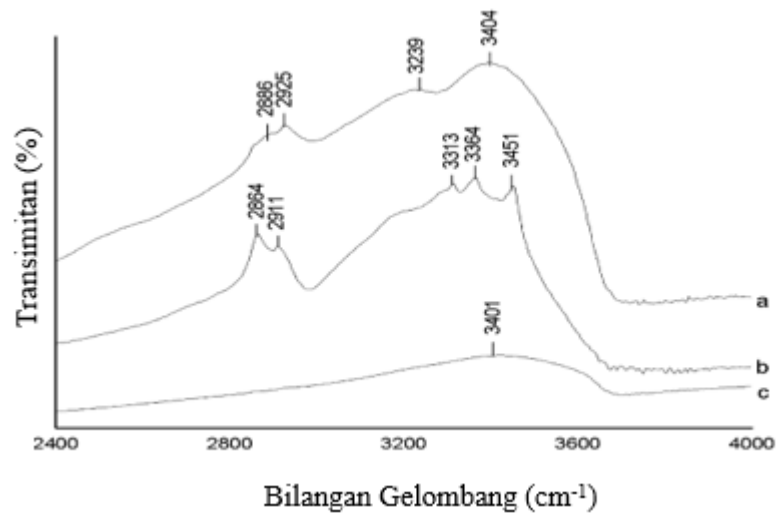
Material Membran	Permeabilitas Metanol (cm s^{-1})	Konduktivitas Proton (S cm^{-1})	Suhu Termal ($^{\circ}\text{C}$)	Referensi
Kitosan N-P Karboksibenzil/ Silika-PVA	$2-10 \times 10^{-7}$	$1,92-5,31 \times 10^{-2}$	70	Tripathi dkk, 2008
Kitosan/Silika	$6,3-11,4 \times 10^{-7}$	$1,6-2,9 \times 10^{-2}$	20	Wang dkk, 2009
Kitosan/ TiO_2	$5,56-7,62 \times 10^{-7}$	$1,14-1,86 \times 10^{-2}$	25	Wang dkk, 2010
Kitosan/Titanat Nanotube terfosforilasi	$7,43-8,52 \times 10^{-7}$	$1,15-1,64 \times 10^{-2}$	20	Wang, Zhao dkk, 2010
Kitosan/Zeolit Y	$9-17,9 \times 10^{-7}$	$1,51-2,58 \times 10^{-2}$	25	Wu dkk, 2007
CS/Zeolit Hibrid	$6,24-12,20 \times 10^{-7}$	$1,6-2,03 \times 10^{-2}$	80	Wang dkk, 2008
Kitosan/ Zeolit $\beta\text{-HSO}_3$ (H_2SO_4)	$5,8-9,55 \times 10^{-7}$	$1,17-1,49 \times 10^{-2}$	20	Wang Yang dkk, 2010

Berdasarkan penelitian dari Cui dkk (2009) didapatkan struktur kitosan berdasarkan FTIR yang dapat dilihat dari Gambar 2.3 terdapat pita 1152, 1068 dan 1030 cm^{-1} menunjukkan struktur sakarida. Cui dkk (2007) didapatkan struktur kitosan berdasarkan pada pita 3451 cm^{-1} untuk *stretching* OH, dua pita pada 3364 dan 3313 cm^{-1} untuk *stretching* kuat NH dan dua pita pita *stretching* lemah CH pada 2910 dan 2864 cm^{-1} ditampilkan pada Gambar 2.4. Kitosan dalam keadaan normal memiliki konduktivitas proton yang rendah dan derajat *swelling*

(pembengkakan) sangat tinggi. *Swelling* ini yang akan menyebabkan penguraian dalam matriks polimer sehingga memfasilitasi permeasi metanol dan air pada proton hingga batas tertentu mengakibatkan hilangnya selektivitas H^+ (H_2O)/metanol (Wu dkk, 2007).

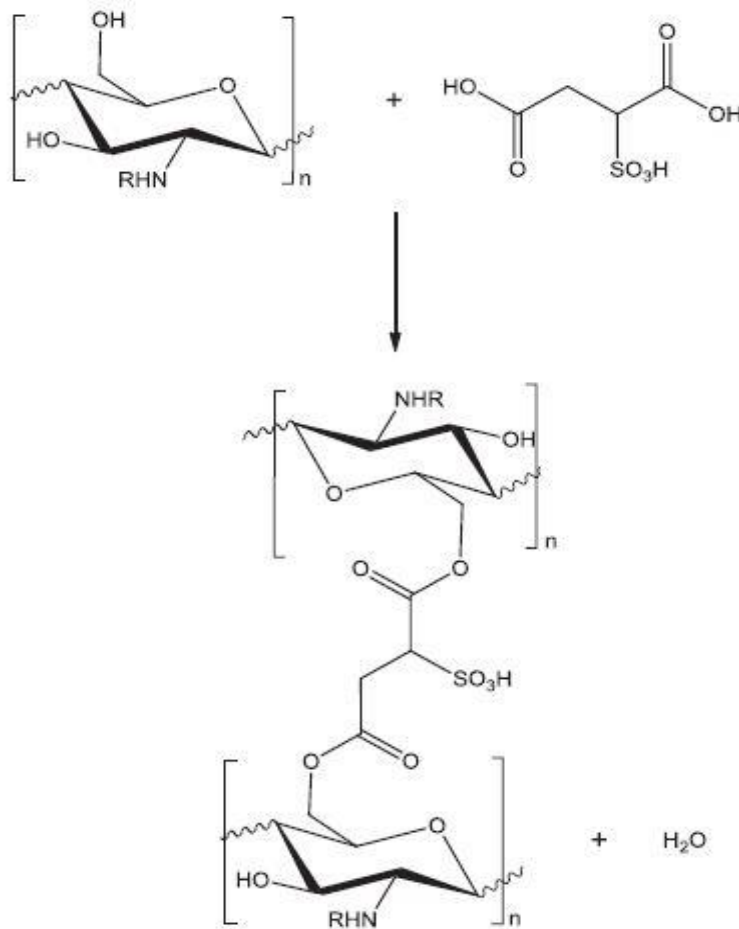


Gambar 2.3 Spektra IR pada daerah 700-1200 cm^{-1} pada PMA (garis lengkung A), kitosan (garis lengkung B) dan CS/PMA (garis lengkung C) (Cui dkk, 2009).



Gambar 2.4 Spektra IR pada daerah 2400-4000 cm^{-1} dari asam phosptungstat (garis lengkung A), kitosan (garis lengkung B) dan membran PEC (garis lengkung C) (Cui dkk, 2007).

Kitosan memiliki nilai konduktivitas yang rendah dikarenakan pada struktur monomernya memiliki tiga atom hidrogen yang berikatan kuat sehingga tidak mampu dalam membawa energi listrik (Mukoma dkk, 2004). Kitosan memiliki tiga perbedaan gugus fungsi yaitu hidroksil (-OH), amina primer (-NH₂) dan eter (C-O-C) yang memungkinkan dalam kapasitas air yang tinggi. Ada empat jenis modifikasi kimia pada kitosan yaitu sulfonasi, fosforilasi, kuartenasi dan ikatan silang (Purwanto dan Atmaja, 2013).



Gambar 2.5 Struktur kimia dari ionisasi *cross-link* kitosan (Caetano dkk, 2013).

Membran kitosan yang digunakan sebagai matriks polimer pada aplikasi sel bahan bakar secara umum dibagi dalam tiga kategori yaitu ikatan silang antar kitosan dan garam kompleks kitosan, campuran kitosan dengan polimer lain dan membran kitosan berbahan dasar kitosan itu sendiri. Kitosan dapat berikatan silang dengan asam sulfosuksinat sehingga bersifat polikationik. Oleh karena itu

gugus amina pada kitosan dapat mendonorkan elektronnya (Matius dan Atmaja, 2016). Caetano dkk (2013) melakukan sintesis membran ikat silang kitosan dan asam sulfosuksinat dimana mekanisme ikat silang yang terjadi pada kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.5.

Dalam aplikasi DMFC modifikasi membran kitosan yang banyak dikembangkan adalah membran komposit berbahan dasar kitosan. Membran komposit berbahan dasar kitosan dibagi menjadi dua macam yaitu membran kitosan/komposit *filler* anorganik dan membran kitosan/komposit polimer. Pembuatan membran komposit berbahan dasar kitosan bertujuan untuk menyeimbangkan sifat hidrofilik dan hidrofobik pada kitosan agar mengurangi lewatnya metanol sebagai bahan bakar pada DMFC serta meningkatkan sifat mekanik dan termal dari membran dan meningkatkan konduktivitas proton (Tripathi dan Shahi, 2011).

2.5 Montmorillonit sebagai *Filler* Anorganik Polimer.

Beberapa tahun terakhir material anorganik seperti SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , asam heteropoli dan posphat sangat sukses digunakan dalam material polimer dalam mengendalikan permeabilitas metanol dan konduktivitas proton. Interaksi antara material lapisan anorganik dan organik sangat menarik dalam perspektif ilmiah, diantara sejumlah besar bahan berlapis anorganik yang mempunyai kemampuan interkalasi, silikat berlapis merupakan salah satu yang paling khas karena fleksibilitas dalam kelompok mineral lempung seperti montmorillonit, saponit dan hetorit memiliki kemampuan interaksi yang sangat baik (Swaminathan dkk, 2009).

Montmorillonit (MMT) merupakan lempung mineral konstituen abu vulkanik yang disebut bentonit dan memiliki kandungan silika lebih tinggi daripada alumina. Montmorillonit memiliki rumus molekul umum $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Suharni dan Atmaja, 2015). Struktur kimia montmorillonit tersusun atas penggabungan dua lembar tetrahedral silika yang berbentuk *sandwich* pada bagian sudutnya merupakan lembaran oktahedral dari hidroksida aluminium atau magnesium dan terdapat Na^+ atau Ca^+ pada bagian tengahnya (Pranee dkk, 2012).

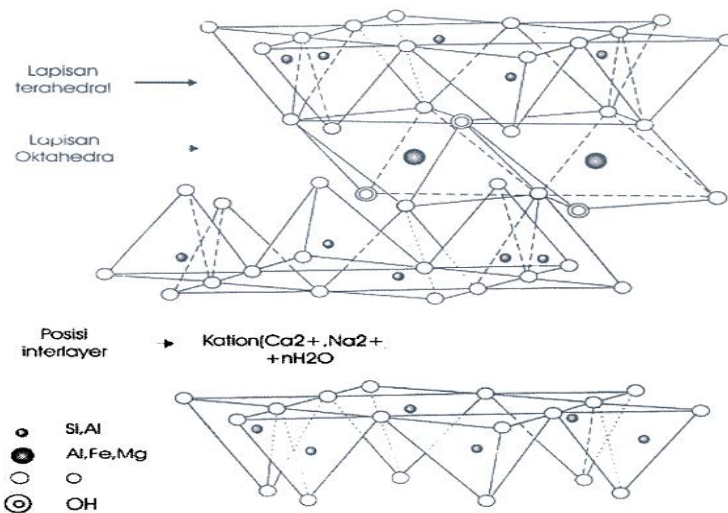
Montmorillonit banyak digunakan sebagai material katalis, komposit, adsorpsi dan nanokomposit. Karakteristik fisik dan kimia dari montmorillonit pada Tabel 2.3 dan struktur berlapis dari montmorillonit ditunjukkan pada Gambar 2.6. Menurut Zulfiqar dkk (2008) *clay* dalam keadaan aslinya karakter hidrofilik dan ketika ditambahkan kedalam matriks polimer akan cenderung membentuk aglomerat. Ini terjadi karena energi permukaan mineral *clay* lebih besar dibandingkan dengan polimer menghasilkan interaksi partikel-partikel (kohesi) lebih kuat dari interaksi polimer partikel (adhesi). Dalam melengkapi dispersi MMT (mineral *clay* montmorillonit) dalam matriks polimer diperlukan untuk tiap lapisan yang dipisahkan. Hal ini disebabkan adanya tarikan tinggi elektrostatik antara lapisan MMT (Permana dkk, 2015). Mineral lempung memiliki energi permukaan lebih besar dari polimer sehingga harus dimodifikasi secara organik untuk meningkatkan jarak intralayer dari *clay*. Prosedur modifikasi dari MMT dalam mineral *clay* organik yang diubah disebut pertukaran kation (Bertuoli dkk, 2014)

Tabel 2.3 Karakteristik sifat fisika dan kimia dari montmorillonit

Konstituen	% Berat dan Karakteristik Fisika dan Kimia
SiO ₂	58,25
Al ₂ O ₃	27,50
MgO	3,10
CaO	3,78
Na ₂ O	1,44
Warna	Putih
Kekerasan	1-2
Sistem Kristal	Monoklinik (010)
<i>Specific Gravity</i>	2,0-2,7
<i>Surface Area</i>	750 m ² /g
Densitas	2-3 g/m ³

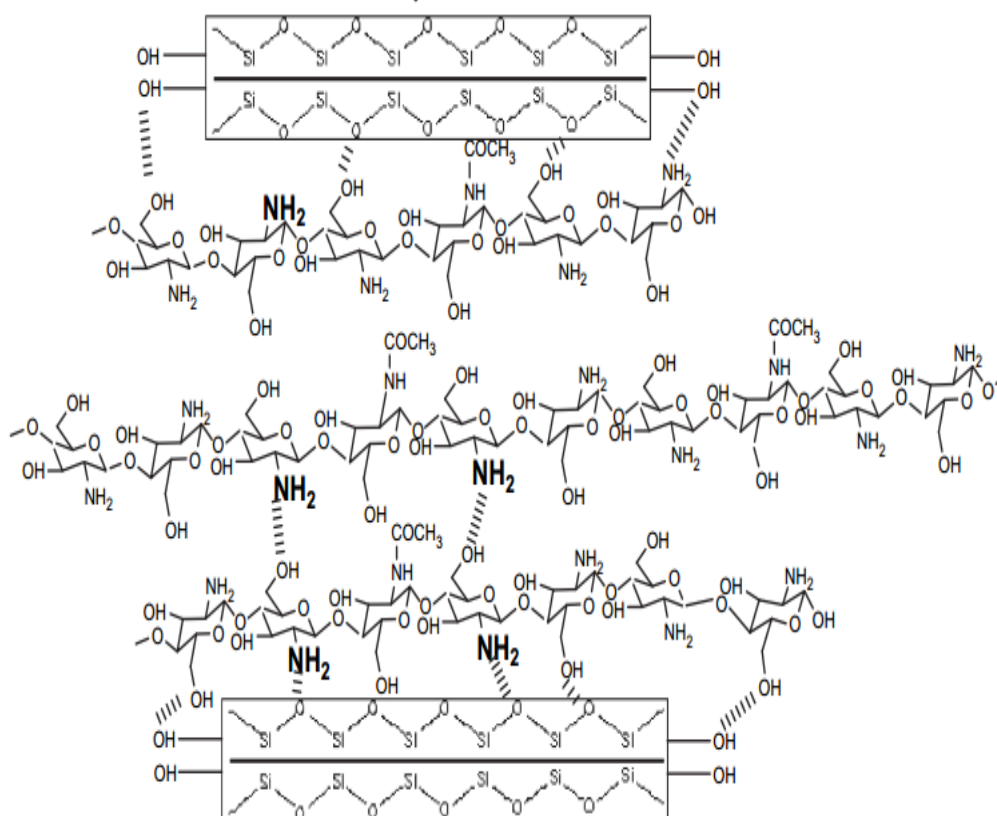
(Khartikheyen dkk, 2005)

Montmorillonit telah banyak digunakan sebagai *filler* anorganik dalam sistem nanokomposit polimer karena montmorillonit memiliki rasio dan luas permukaan yang besar, tersedia dalam jumlah yang berlimpah, ramah lingkungan, terjadi secara alami dan memiliki stabilitas kimia serta sifat mekanik yang baik (Saplidis dkk, 2011). Montmorillonit merupakan material konduktor yang memiliki konduktivitas ionik sebesar $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ pada suhu kamar (Faheem, 2008) karena memiliki pori SiO_2 yang mampu menghantarkan proton (Li dkk, 2009) serta memiliki kemampuan untuk menahan pergerakan metanol dalam melewati membran sehingga montmorillonit dapat digunakan sebagai material komposit untuk aplikasi *fuel cell* (Fu dkk, 2008).



Gambar 2.6 Struktur montmorillonit (Khartikheyan dkk, 2005)

Dalam pembentukan membran komposit untuk aplikasi *fuel cell*, interaksi antara matriks biopolimer kitosan dengan montmorillonit sebagai *filler* anorganik terjadi melalui proses interkalasi dimana gugus hidroksil (-OH) dan amina (-NH₂) dari kitosan terinterkalasi dalam lapisan silikat dari montmorillonit dan membentuk ikatan hidrogen dengan ujung hidroksil dari silika pada struktur montmorillonit sehingga akan terjadi suatu ikatan yang cukup kuat dan menghasilkan lapisan multilayer dengan morfologi yang tertata dengan baik (Wang, 2005). Proses pembentukan membran komposit antar kitosan dan montmorillonit melalui proses interkalasi ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Struktur membran komposit kitosan/montmorillonit (Wang dkk, 2005)

Penggunaan montmorillonit sebagai *filler* anorganik pada matriks kitosan telah dilakukan oleh Tohidian dkk (2013) dengan memvariasikan berat dari beberapa jenis montmorillonit (MMT 15a, MMT Na dan MMT 30B). hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa konduktivitas proton meningkat seiring dengan meningkatnya suhu pada penambahan 2% montmorillonit. Namun setelah penambahan montmorillonit diatas 2% maka akan terjadi penurunan konduktivitas proton seiring bertambahnya jumlah montmorillonit yang ditambahkan maka akan meningkatkan hidrofobisitas membran sehingga akan mengurangi sifat *water uptake* yang menyebabkan menurunnya konduktivitas proton dari membran.

Berdasarkan penelitian sebelumnya dikatakan bahwa membran nafion merupakan membran yang mampu menyediakan selektivitas dan permeabilitas yang tinggi terhadap air dan kation kecil seperti proton untuk aplikasi DMFC akan tetapi harganya yang mahal dan *crossover* metanol yang tinggi maka diperlukan suatu solusi untuk mencari bahan lain yang biasa diaplikasikan pada DMFC

(Permana dkk, 2015). Dalam mengurangi hal tersebut maka dapat dilakukan dengan memodifikasi saluran transport proton menggunakan jalur berliku-liku dengan mendispersikan anorganik kedalam matriks polimer. Montmorillonit bertindak sebagai *filler* pada membran dengan matriks nafion, membran tersebut memiliki sifat yang lebih baik dibanding nafion murni (Tohidian dkk, 2013).

Berdasarkan Tabel 2.4 diketahui bahwa montmorillonit merupakan jenis lempung yang sangat baik digunakan untuk *filler* anorganik dalam pembuatan membran komposit karena montmorillonit mampu meningkatkan konduktivitas proton dan menurunkan permeabilitas metanol. Namun dalam mendapatkan polimer yang baik dispersinya dari lapisan montmorillonit harus dilakukan pencampuran secara fisik antara kedua material (Olad, 2011).

Tabel 2.4 MMT yang telah digunakan sebagai *filler* pada membran polielektrolit.

Matrik/ <i>Filler</i>	Permeabilitas Metanol (cm^2s^{-1})	Konduktivitas Proton (S cm^{-1})	Referensi
Nafion/ Montmorillonit	$5,72 \times 10^{-8}$ (10% MMT)	0,085 (2% MMT), namun menurun hingga <i>loading</i> 10% MMT	Hasani dkk, 2009
PVA/PSSA/ Montmorillonit	$4,86 \times 10^{-7}$ (20% MMT) (semakin menurun dengan naiknya kandungan MMT)	$12,0 \times 10^{-3}$ (20% MMT) pada 70°C (semakin tinggi dengan naiknya suhu)	Yang dkk, 2011
SPEEK/ Montmorillonit	$1,0 \times 10^{-9}$ (5%MMT) (semakin menurun dengan naiknya kandungan MMT)	$0,109 \text{ S cm}^{-1}$ (1% MMT tersulfonasi, 100°C) (sedikit dibawah Nafion)	Gosalawit dkk, 2008
Nafion/MMT termodifikasi DOA	0,13 M (0% MMT) 0,045 M (7% MMT)	$8,9 \times 10^{-2}$ (0% MMT) $7,4 \times 10^{-2}$ (7% MMT)	Jung dkk, 2003

2.6 Pengaruh Ukuran Partikel *Filler* pada Membran Komposit

Penggunaan material *filler* anorganik dengan ukuran yang lebih kecil diketahui dapat meningkatkan sifat dan kinerja membran untuk aplikasi sel bahan bakar. Hal ini disebabkan terjadinya peningkatan luas permukaan, daya dan kerapatan energi pada membran yang dihasilkan (Shahi dkk, 2005).

Tabel 2.5 Daya serap air pada membran komposit kitosan/HZSM-5 (%)

Kandungan <i>Filler</i> HZSM-5 (%)	HZSM-5 5 μm	HZSM-5 2 μm	HZSM-5 0,4
10	56,6	59,4	68,4
20	53,2	54,7	58,7
30	46,6	53,8	54,7

(Wang dkk, 2008)

Wang dkk (2008) telah membuat membran komposit kitosan/HZSM-5 dengan variasi ukuran partikel *filler* yaitu 5; 2; 0.4 μm dengan kandungan *filler* pada membran sebesar 10, 20 dan 30%. Data yang diperoleh menunjukkan bahwa ukuran *filler* berpengaruh terhadap peningkatan daya serap air dan penurunan permeabilitas metanol. Tabel 2.5 memperlihatkan nilai daya serap air dari membran komposit kitosan/HZSM-5 dengan variasi ukuran partikel *filler*. Berdasarkan Tabel 2.5 terlihat bahwa daya serap air meningkat dengan menurunnya ukuran partikel HZSM-5. Namun daya serap air menurun seiring dengan meningkatnya kandungan HZSM-5 pada membran. Fenomena ini menunjukkan bahwa partikel dengan ukuran lebih kecil memiliki permukaan energi bebas yang tinggi dan menunjukkan perilaku aglomerasi yang serius sehingga memiliki lebih banyak kesempatan untuk membentuk rongga non-selektif (Wang dkk, 2008). Namun jika ukuran partikel *filler* pada membran terlalu besar akan ada halangan sterik yang lebih tinggi dan gangguan berlebih pada rantai polimer matriks dan menyebabkan lebih banyak kesempatan untuk menciptakan rongga nonselektif di sekitar partikel (Wang dkk, 2008).

Tabel 2.6 Konduktivitas proton membran komposit kitosan/zeolit- β ($\times 10^{-2}$ S/cm)

Kandungan Zeolit- β (%)	Zeolit- β (0,2 μm – 0,3 μm)	Zeolit- β (0,5 μm -0,8 μm)	Zeolit- β (4 μm -5 μm)
10	1,53	1,49	1,36
20	1,43	1,47	1,48
30	1,44	1,27	1,38
40	1,34	1,22	1,15
50	1,06	1,13	1,10

(Wang dkk, 2010)

Penelitian lain mengenai pengaruh *filler* juga dilakukan oleh Wang dkk, (2010) membuat membran komposit kitosan/zeolit- β dengan variasi ukuran partikel 0,2-5 μm . Pada penelitian tersebut zeolit- β dengan ukuran 0,2-0,8 μm tidak menunjukkan bahwa partikel zeolit- β dapat terdispersi dengan baik pada membran. Berikut nilai konduktivitas proton pada membran komposit kitosan/zeolit- β dengan variasi ukuran partikel zeolit- β . Tabel 2.6 menunjukkan bahwa kondisi optimal diperoleh pada kandungan zeolit- β 10% dengan ukuran partikel sekitar 0,2 μm dan konduktivitas proton mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya ukuran partikel dan kandungan zeolit- β pada membran.

Setiawan dkk (2015) melaporkan membran komposit nanosilika yang ditambahkan pada membran kitosan dengan variasi konsentrasi 0, 3, 5, 10 dan 15%, diperoleh konsentrasi optimum pada konsentrasi 3 % yang menunjukkan karakteristik paling baik sebagai membran elektrolit dilihat dari parameter daya serap air/metanol, kapasitas penukar ion dan konduktivitas ionik. Daya serap air/metanol membran kitosan-nanosilika 3 % sesuai kualifikasi membran elektrolit kurang dari 30 %. Kapasitas penukar ion membran kitosan-nanosilika 3% relatif tinggi 1,06 meq/gram lebih tinggi daripada membran berbahan polimer komersil yang sering digunakan berupa Nafion 0,97 meq/gram. Konduktivitas ionik terbaik diketahui sebesar $1,02 \times 10^{-4}$ S/cm, masih dalam kategori membran elektrolit dengan konduktivitas ionik rendah namun masih dapat digunakan. Hartanto dkk (2007) memproduksi membran polieter eter keton dengan aditif silika dengan penambahan 3% SiO_2 ke dalam membran elektrolit berbasis polieter

eter keton terbukti dapat menaikkan konduktivitas dan menurunkan permeabilitas. Silika konsentrasi 3% juga diaplikasikan pada membran akrilonitril stiren butadiena (Dewi, 2008) dan membran polistiren akrilonitril (Suka, 2010).

Secara umum untuk memperkecil ukuran partikel suatu material dapat dilakukan dengan dua metode yakni secara mekanik dan kimia. Metode mekanik dapat dilakukan dengan menggerus, menumbuk atau menggiling material tersebut. Metode kimia dapat dilakukan dengan mereaksikan material dengan senyawa kimia tertentu yang dapat memperkecil ukuran partikel. Wahyudi dkk (2010) telah berhasil memperkecil ukuran partikel zeolit alam keukuran nanopartikel menggunakan metode mekanik dengan alat *planetary ball mill*. Penggilingan dilakukan dengan menambahkan metanol dan amonium cerium nitrat 5% sebagai *grinding agent* dan dilakukan dengan variasi waktu penggilingan. *Grinding agent* memberi peranan dalam pembentukan ukuran partikel. Penggilingan tanpa penggunaan *grinding agent* ukuran partikel yang didapatkan yaitu sekitar 300 nm. Metode kimia yang dilakukan oleh Sonawane dkk (2008) mempreparasi bentonit alam menggunakan reagen garam alkil-amonia halide rantai panjang jenis *Tetrabutyl ammonium chloride* (TBAC), *N-acetyl-N,N,N trimethyl ammonium bromide* (CTAB) dan *hexadecyl trimethyl ammonium chloride* (HDTMA) dengan metode sonikasi pada suhu 80 °C selama 30 menit.

Wardhani dan Atmaja (2015) mempreparasi montmorillonit menggunakan CTAB sebagai surfaktan kationik dengan metode sonikasi. Diketahui penambahan CTAB mempengaruhi ukuran partikel montmorillonit dimana montmorillonit memiliki ukuran awal 1-6 µm setelah ditambahkan CTAB sebanyak 3,64 gram memiliki ukuran dua kali lebih kecil yakni 3-4 µm. Perubahan ukuran partikel juga ditunjukkan pada penambahan CTAB dengan massa yang lebih besar yakni 7,28 gram ukuran partikel yang diperoleh yakni 1-1,5 µm.berkurangnya ukuran partikel ini mempengaruhi daya serap air, daya serap metanol, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol yang ditunjukkan pada Tabel 2.7.

Tabel 2.7. Ukuran partikel terhadap daya serap air, daya serap metanol, konduktivitas proton dan permeabilitas metanol

Membran	Daya Serap Air (%)	Daya Serap Metanol (%)	Konduktivitas Proton ($\times 10^{-4}$ S/cm)	Permeabilitas Metanol ($\times 10^{-7}$ cm ² s ⁻¹)
Kitosan/MMT/ Silan 10% (6-7 μ m)	30,64	26,14	0,352	5,09
Kitosan/MMT- CTAB 3,64/ Silan 10% (3-4 μ m)	24,17	17,58	0,152	2,87
Kitosan/MMT- CTAB 7,28/ Silan 10% (1-1,5 μ m)	15,92	15,92	0,013	1,21

(Wardhani dan Atmaja, 2015)

Adapun penelitian lain menggunakan metode presipitasi untuk memproduksi partikel dalam ukuran nano. Keunggulan dari metode ini adalah memberikan efisiensi dalam penggunaan energi dan waktu. Thuadaij dkk (2008) mempreparasi nanosilika menggunakan metode presipitasi diperoleh luas permukaan 656 m²/g dengan ukuran partikel 5-10 nm. Namun Penggunaan metode presipitasi belum menghasilkan partikel nanosilika yang homogen karena reaksi berlangsung spontan sehingga sangat sulit untuk mengontrol proses kristalisasi. Selain itu, presipitasi untuk fabrikasi nanosilika diketahui menghasilkan partikel dengan derajat kristalinitas yang rendah (Thuadaij dkk, 2008; Music dkk, 2011; Hariharan dan Sivakumar, 2013; Ismayana, 2014). Upaya yang dapat dilakukan untuk menghasilkan partikel nanosilika dengan distribusi ukuran yang seragam adalah dengan menambahkan agen pendispersi berbasis surfaktan anionik, polimer sintetik ataupun polimer alami seperti polisakarida. Polisakarida merupakan salah satu jenis agen pendispersi yang memiliki ketersediaannya yang relatif tinggi dan mudah dalam hal penanganan

residu. Polisakarida yang digunakan dalam penelitian ini adalah tepung beras dan tepung agar-agar. Ramimogadham dkk (2013) menggunakan tepung beras sebagai pengontrol ukuran dalam produksi nano ZnO. Dalam penelitiannya disebutkan beras sebagai *soft biotemplate* mampu menggeser distribusi ukuran partikel menjadi lebih kecil.

Nawawi dkk (2013) mampu memproduksi nanoalumina dengan agen pendispersi agarose. Agarosa terbukti mampu mencegah terjadinya aglomerasi partikel alumina dengan ukuran 8-16 nm. Konsentrasi polisakarida yang digunakan dalam proses produksi akan sangat berpengaruh pada kemampuannya dalam mengontrol ukuran partikel. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Nidhin dkk (2008) untuk beberapa jenis agen pendispersi berbasis polisakarida, konsentrasi terbaik untuk penggunaan polisakarida adalah sebesar 25% (b/b).

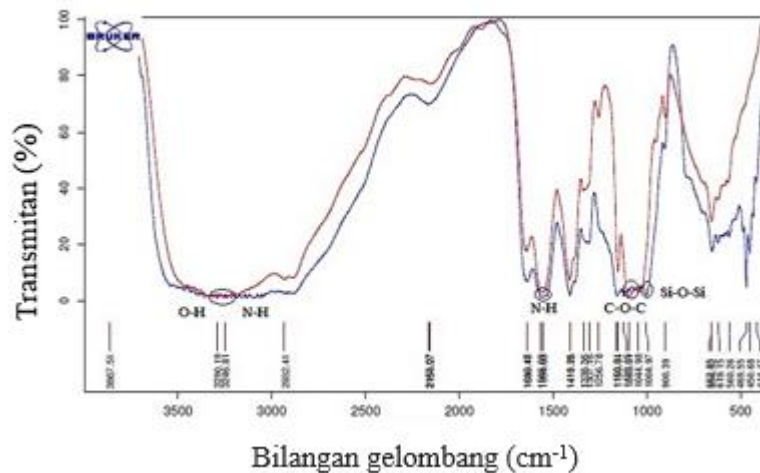
Setiawan dkk (2015) mempreparasi nanosilika dari abu ketel dengan metode kopresipitasi. Nanosilika hasil presipitasi memiliki ukuran partikel yang tidak seragam dengan agregasi antar partikel yang kurang baik. Modifikasi proses presipitasi dengan berbasis polisakarida berupa tepung beras dan bubuk agar terbukti mampu memperbaiki karakteristik nanosilika dengan cara menurunkan ukuran partikel, mengontrol agregasi antar partikel, menurunkan ukuran Kristal dan mengubah kristalinitas nanosilika. Tepung beras yang digunakan dalam presipitasi menghasilkan nanosilika dengan karakteristik paling baik, yaitu ukuran partikel 185,45 nm, ukuran kristal 22,44 nm, kristalinitas 28,76% dan morfologi partikel berupa serpihan. Dari ukuran partikel nanosilika yakni 22,44 nm diketahui bahwa daya serap air/metanol sebesar 20,44% dan 16,40%. Silika dengan ukuran nano, distribusi ukuran yang baik, kristalinitas rendah dapat diaplikasikan sebagai aditif membran elektrolit berbasis kitosan.

2.7 Karakterisasi Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorillonit (3, 5, 10 dan 15%)/Asam Sulfosuksinat

2.7.1 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Spektroskopi *fourier transform infra red* (FTIR) merupakan suatu teknik spektroskopi yang berdasarkan vibrasi atom ketika dikenakan radiasi elektromagnetik pada sebuah molekul. Sampel yang telah dibuat akan dilewatkan

radiasi inframerah sehingga sebagian radiasi tersebut akan diserap dan sebagian lagi diteruskan. Banyaknya radiasi yang diserap sebanding dengan jumlah energi yang dibutuhkan oleh suatu atom untuk bervibrasi. Energi pada berbagai puncak dalam spektrum absorpsi muncul sesuai dengan frekuensi vibrasi bagian molekul sampel. Dalam spektrum IR posisi pita ditunjukkan sebagai bilangan gelombang atau panjang gelombang. Gugus fungsional ditentukan dengan melihat bilangan gelombang yang lebih tinggi ($4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) disebut daerah gugus fungsional. Pada daerah ini gugus-gugus fungsional yang penting seperti --OH , --NH , $\text{--C}\equiv\text{CH}$ dan =C=O menunjukkan puncak yang khas. Daerah ($1300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) yang disebut sebagai daerah sidik jari (*finger print region*) (Sastrohamidjojo, 1992).



Gambar 2.8 Spektrum FTIR membran CS murni (—) dan membran CS/SSA (—) (Dastimoghadam dkk, 2010)

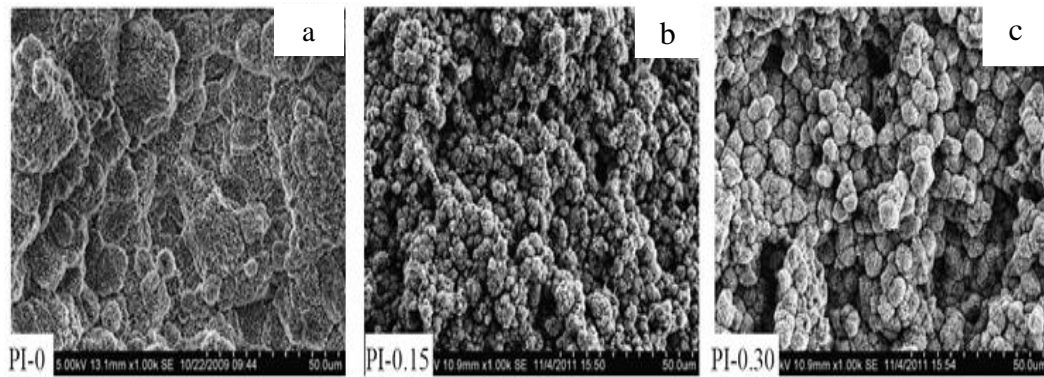
Gambar 2.8 menunjukkan spektra FTIR dari membran CS murni dan CS/SSA. Pada gambar tersebut gugus fungsi dianalisis berdasarkan puncak-puncak serapan pada spektrum FTIR. Terbentuknya gugus fungsi baru pada spektrum menandakan terjadi interaksi secara kimia sedangkan gabungan gugus fungsi antara komponen-komponen penyusun komposit menandakan pencampuran secara fisik. Kitosan memiliki puncak serapan khas pada bilangan gelombang $3448,62\text{ cm}^{-1}$ untuk O-H stretching , $2881,20\text{ cm}^{-1}$ untuk C-H stretching , $1595,63\text{ cm}^{-1}$ untuk N-H tekuk, dan $1097,01\text{ cm}^{-1}$ untuk --C-O-C

stretching. Zeolit beta memiliki serapan khas pada bilangan gelombang 1004,97 cm^{-1} untuk gugus fungsi Si-O-Si .

2.7.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan suatu instrumen yang digunakan sebagai pencitraan material berdasarkan prinsip kerja mikroskopi. SEM menggunakan elektron beam berenergi tinggi sebagai sumber sinar dan difokuskan oleh medan elektromagnetik sebagai lensanya untuk ditumbukan pada permukaan sampel dan menghasilkan berbagai sinyal pada permukaan spesimen padat. Sinyal yang berasal pada interaksi antara elektron dan sampel mengungkapkan informasi tentang sampel termasuk morfologi eksternal (tekstur), komposisi kimia, struktur kristal dan orientasi dari bahan yang membentuk sampel (Wardhani dan Atmaja, 2015).

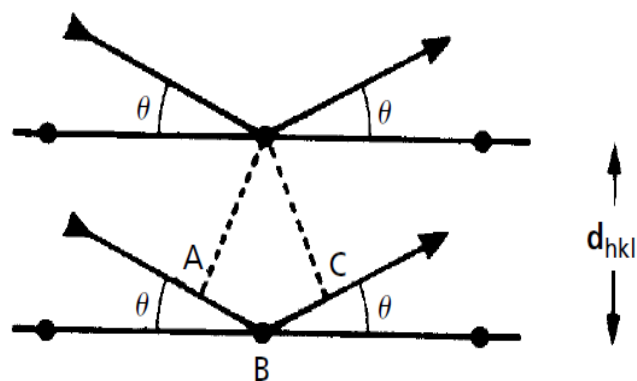
Salah satu aspek penting dalam melakukan karakteristik menggunakan SEM yaitu *specimen* dari sampel yang akan dianalisis. Hal penting dalam penyiapan *specimen* seperti ketepatan ukuran *specimen*, kestabilan kondisi vakum dan sifat konduktif elektrik dari sampel. Beberapa sampel logam tidak membutuhkan preparasi terlebih dahulu, namun material lain seperti keramik, plastik dan mineral membutuhkan proses pelapisan (*coating*) dengan logam yang bersifat konduktif. Hasil analisa SEM dengan resolusi baik merupakan sasaran utama yang diinginkan dari karakterisasi SEM. Resolusi dipengaruhi oleh kontaminasi yang dialami oleh *specimen*, kolom dan *apertures* yang terjadi ketika berkas sinar berinteraksi dengan senyawa organik yang bersifat volatil sehingga terjadinya polimerisasi, selain itu resolusi juga dipengaruhi tingkat sinyal dalam proses deteksi sampel. Masing-masing emisi dan efisiensi topograf sampel membutuhkan tingkat sinyal yang berbeda-beda. Beberapa material lebih efisiensi pada level sinyal *secondary electron* daripada yang lain, bergantung pada besarnya *depth of field* dari *specimen* (Dunlap, 1997). Pada Gambar 2.9 memperlihatkan tipikal SEM *cross section* membran kitosan murni dan membran komposit Kitosan/PVA/Asam Sulfosuksinat. Pada semua membran memiliki ketebalan 50 μm .



Gambar 2.9 Tipe gambar SEM *cross section* (a) membran CS murni, (b) membran CS/PVA dan (c) membran CS/PVA/SSA (Meenakshi dkk, 2012).

2.7.3 X-Rays Diffraction (XRD)

Difraksi sinar-X merupakan teknik karakterisasi untuk memperoleh informasi tentang struktur kristal padatan, komposisi dan keadaan material polikristalin. Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal maka sinar tersebut akan dipantulkan. Difraksi sinar X hanya akan terjadi pada sudut tertentu sehingga akan menghasilkan suatu pola tertentu. Pengukuran kristalinitas relatif dilakukan dengan membandingkan intensitas puncak pada sudut tertentu antara sampel dan standar.



Gambar 2.10 Difraksi sinar X (Wardhani dan Atmaja, (2015)

Hukum Bragg diturunkan dengan mengacu pada Gambar 2.10 yang menunjukkan kristal sederhana dengan satu atom pada setiap titik kisi. Jalur yang

berbeda antara gelombang dipantulkan oleh atom yang berdekatan bidang kisi dari jarak d_{hkl} ditunjukkan dengan :

$$n \cdot \lambda = (AB + BC) = 2 \cdot d \cdot \sin \theta ; n = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

dimana λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, d adalah jarak antara dua bidang kisi, θ adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, dan n adalah bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan.

Di dalam kisi kristal, tempat kedudukan sederetan ion atau atom disebut bidang kristal. Bidang kristal ini akan memantulkan sinar X yang datang. Posisi dan arah dari bidang kristal ini disebut indeks *miller*. Setiap kristal memiliki bidang kristal dengan posisi dan arah yang khas, sehingga jika disinasi sinar X pada analisis XRD akan memberikan difraktogram yang khas pula. Dari data XRD yang diperoleh, dilakukan identifikasi puncak grafik XRD dengan cara mencocokkan puncak yang ada dengan standar JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standar*). Difraksi sinar X dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal dengan fase tertentu. Penentuan merujuk pada puncak –puncak utama pola difraktogram melalui pendekatan persamaan Debye Scherrer yang dirumuskan :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

Keterangan :

D = ukuran kristal

λ = panjang gelombang dari sinar X (1,54056 Å)

B = nilai dari *Full Width at Half Maximum* (FWHM) (rad)

θ = sudut difraksi (derajat)

Selain untuk karakterisasi suatu mineral / kristal, kegunaan dan aplikasi XRD adalah membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, penentuan dimensi-dimensi sel satuan, menentukan struktur kristal dengan menggunakan *Rietveld refinement*, dan analisis kuantitatif dari mineral. Pola difraksi sinar-X yang dihasilkan dari suatu material kristal adalah khas, tergantung pada struktur kristal dan atom-atom penyusunnya.

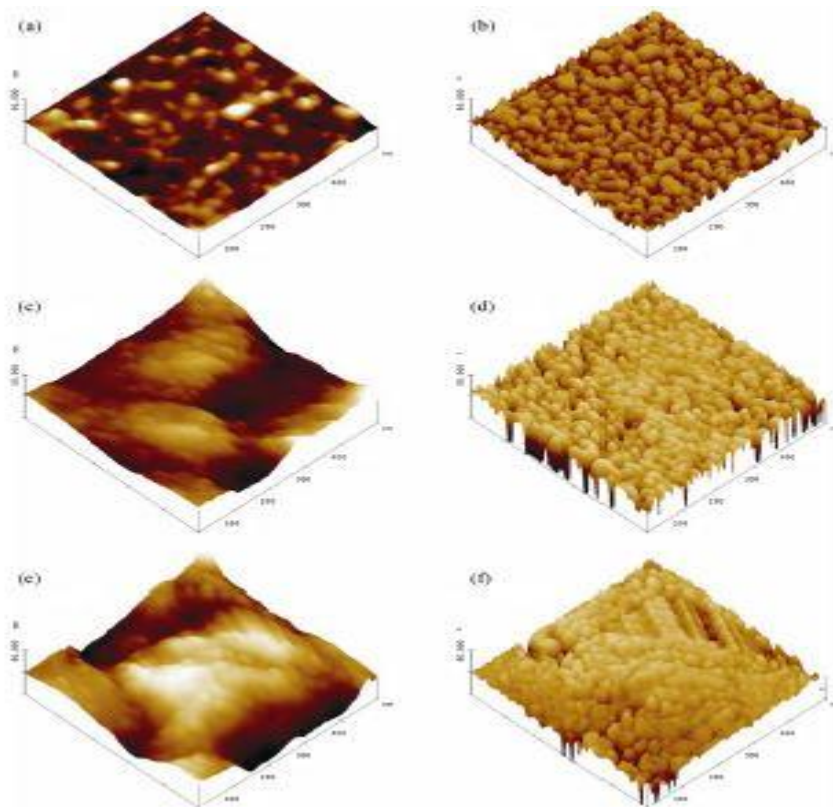
2.7.4 Particle Size Analyser (PSA)

Particle Size Analyser (PSA) seri zetasizer bertujuan untuk mengukur ukuran dan distribusi partikel nanopartikel montmorillonit secara kuantitatif. PSA seri zetasizer (Malvern) paling banyak digunakan untuk mengukur nanopartikel, koloid, protein, zeta potensial dan bobot molekul. Alat ini mampu mengukur ukuran partikel dan molekul yang berada dalam rentang 0,15 nm-10.000 nm.

Prinsip kerja dari alat ini adalah hamburan cahaya dinamis atau *dynamic light scattering* (DLS). Teknik DLS ini, PSA dapat diaplikasikan untuk mengukur ukuran dan distribusi ukuran dari partikel dan molekul yang terdispersi atau terlarut didalam suatu larutan (Malvern, 2012). Partikel, emulsi dan molekul didalam suspensi pada dasarnya memiliki gerak brown yang diinduksi oleh pengeboman molekul pelarut. Molekul pelarut bergerak karena energi termal. Jika partikel atau molekul tersebut disinari cahaya, intensitas dari cahaya yang dihamburkan oleh partikel akan berfluktuasi dengan kecepatan yang bergantung pada ukuran partikel tersebut. Partikel-partikel yang lebih kecil akan berfluktuasi lebih cepat daripada partikel-partikel besar (Holler dkk, 2007)

2.7.5 Atomic Forced Microscopy (AFM)

Atomic Force Microscopy (AFM) menunjukkan topografi permukaan dalam bentuk tiga dimensi (3D) skala nanometer. Prinsip kerja AFM berdasarkan gaya interaksi antara atom dan molekul. Pada mikroskop ini terdapat sebuah jarum (*probe*) tajam pada AFM akan bergerak menyentuh permukaan suatu sampel pada jarak antara 0,2 – 10 nm (Paredes dkk, 2003). Gaya interaksi antara jarum (*probe*) dan permukaan suatu sampel akan terdeteksi oleh detektor yang akan diolah untuk menjadi bentuk tiga dimensi.



Gambar 2.10 Tipe gambar AFM *cross section* (a,b) membran CS murni, (c,d) membran CS/PVA dan (d,f) membran CS/PVA/SSA (Meenakshi dkk, 2012).

Pada Gambar 2.10 menjelaskan kekasaran pada permukaan membran kitosan mengindikasikan puncak kontras antara daerah hidrofilik dan hidrofobik pada membran yang lainnya mengalami perubahan setelah penggabungan PVA dan Asam sulfosuksinat. Penambahan PVA dan Asam sulfosuksinat permukaan lebih kasar secara bertahap (Meenakshi dkk, 2012).

2.7.6 Uji Kapasitas Penukar Ion (KPI)

Kapasitas penukar ion bertujuan untuk memberikan informasi tentang kepadatan kelompok hidrofilik terionisasi dalam matriks membran yang berhubungan dengan konduksi proton untuk konduktivitas proton. Wu dkk (2007) melaporkan semakin bertambah zeolit yang ditambahkan dalam matriks membran maka nilai kapasitas penukar ion semakin berkurang, hal ini disebabkan Jumlah SiO_2 yang terlalu banyak dalam larutan kitosan akan memicu terbentuknya asam

silikat yang akan mengganggu terjadinya pertukaran proton pada membran. Selain itu konsentrasi silika yang terlalu tinggi juga cenderung memicu terjadinya aglomerasi partikel dalam larutan polimer sehingga akan mengurangi daya serap air membran. Pengukuran KPI dilakukan dengan melihat banyaknya gugus sulfonat yang terikat pada polimer saat terjadi proses sulfonasi. KPI adalah rasio jumlah ion hidrogen yang ditukarkan per berat kering sampel menggunakan metode titrasi (Purwanto dkk, 2015). Soontarapa dkk (2006) melaporkan kapasitas penukar ion membran kitosan tanpa ikat silang 2,50 meq/gram sedangkan menggunakan ikat silang asam sulfat nilai kapasitas penukar ion meningkat menjadi 5,15-5,66 meq/gram.

2.7.7 Uji Permeabilitas Metanol

Uji permeabilitas metanol dilakukan untuk dapat mengetahui pergerakan difusi metanol melewati membran. Membran dengan kinerja yang baik pada sel bahan bakar adalah membran dengan nilai permeabilitas metanol yang rendah. Pengukuran permeabilitas metanol biasanya dilakukan dengan sel pengukuran permeasi yang memiliki dua kompartemen yang identik. Kompartemen A biasanya diisi dengan larutan metanol dalam air demineralisasi dan kompartemen B diisi dengan air demineralisasi. Membran dipasang diantara dua kompartemen dan diameter difusi dicatat. Larutan pada kedua kompartemen diaduk dengan pengaduk magnetik. Konsentrasi metanol dalam kompartemen B diperiksa menggunakan detector indeks bias (Fu dkk, 2008) atau dengan spektrofotometer UV-Vis (Oktaviyanti, 2013) dan piknometer untuk mengetahui kerapatan kelarutan. Nilai permeabilitas metanol (P) diperoleh melalui persamaan (2.3) berikut:

$$Permeabilitas = \frac{SVbL}{AC_{AO}} \quad (2.3)$$

Dengan S adalah kemiringan dari kurva konsentrasi metanol vs waktu dalam kompartemen B (air); V_B (mL) adalah volume dari kompartemen B (air);

C_{AO} (mol/L) adalah konsentrasi awal metanol dalam kompartemen A (metanol); L (cm) dan A (cm²) masing-masing adalah ketebalan dan luas area dari membran.

2.7.8 Uji Konduktivitas Proton

Uji konduktivitas merupakan salah satu karakterisasi terpenting untuk membran sel bahan bakar. Pengujian konduktivitas proton bertujuan untuk mengetahui kemampuan suatu membran dalam menghantarkan proton maka kinerja membran tersebut pada sel bahan bakar semakin baik (Ariyanti, 2013). Konduktivitas proton dapat diukur dengan beberapa metode seperti *fourpoint alternating current impedance spectroscopy* (Li Y.S dkk, 2010), *Ac impedance* dengan pengukuran dua sel elektroda. Metode dua *probe* (Vona dkk, 2008) atau *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Rahmatulloh, 2013). Nilai R yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat digunakan untuk menentukan konduktivitas proton ditentukan dengan persamaan (2.4):

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (2.4)$$

Dengan σ adalah konduktivitas Proton (S cm⁻¹), L adalah tebal membran (cm), d adalah jarak Elektroda (cm), s adalah lebar Elektroda (cm), R adalah Tahanan Membran (Ω) pada keadaan terhidrat.

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat Penelitian

3.1.1 Bahan-Bahan Penelitian

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah air demineralisasi, kulit udang windu, lempung jenis montmorillonit K-10 (*Sigma Aldrich*), larutan asam sulfosuksinat (*Sigma Aldrich*), larutan CH_3COOH (*E.Merck*), larutan NaOH (*E.Merck*), larutan HCL (*E.Merck*), indikator PP, larutan ninhidrin, indikator pH universal, larutan CH_3OH (*E.Merck*), larutan H_2SO_4 (*E.Merck*) dan polisakarida (tepung beras).

3.1.2 Alat-Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, *blender*, labu ukur, kain penyaring, corong, pemanas elektrik, termometer, oven, pelat kaca untuk cetakan, labu Erlenmeyer, kaca arloji, pengaduk magnetik, pengaduk *ultrasonic*, ayakan berukuran 100 mesh, *beaker glass*, kertas saring *whatman* no.42, refluks, kertas saring biasa, kain saring, pipet volum, corong biasa, cawan petri dan satu set alat pengukur permeabilitas. Nanomontmorillonit dikarakterisasi dengan *Particle Size Analyser* (PSA) (*Vasco Particle Size Analyser*), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Zeiss Evo Ma10) dan *X-Ray Diffactometer Maxima-X* (XRD) (*Philips Expert MPD*). Membran komposit dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (8400 Shimadzu), *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Zeiss Evo Ma10), *Atomic Force Microscopy* (AFM) (*Bruker N8 Neos Accurion*) dan uji kinerja membran dengan permeabilitas metanol, kapasitas penukar ion (KPI) dan konduktivitas proton menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) (AglientTME4980A).

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Ekstraksi Kitosan

3.2.1.1 Preparasi Kulit Udang

Kulit udang dipisahkan dari daging udang dan dibersihkan dari kotoran-kotoran yang menempel. Kulit udang dikeringkan dibawah sinar matahari kemudian digiling dengan *blender* sampai halus. Serbuk udang yang telah halus diayak menggunakan ayakan 100 mesh (Permana dkk, 2015).

3.2.1.2 Deproteinasi

Sebanyak 100 gram serbuk kulit udang kering dilarutkan kedalam larutan NaOH 3,5% 1:10 (b/v). Larutan tersebut diaduk dengan menggunakan magnetik *stirrer* selama 2 jam pada suhu 65⁰C. Selanjutnya endapan yang terbentuk disaring dengan saringan kain dan corong *Buchner*. Endapannya dicuci menggunakan air demineralisasi sampai pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100⁰C (Purwanto dkk, 2015). Hasil endapan kering diuji menggunakan ninhidrin untuk mengetahui kandungan protein dalam endapan kering (serbuk). Uji ninhidrin dilakukan dengan memberikan 10 tetes larutan ninhidrin 0,1% pada larutan sampel, kemudian dipanaskan perlahan selama 1-2 menit dan didinginkan. Larutan akan berwarna ungu jika sampel masih mengandung protein (Hong dkk, 2002).

3.2.1.3 Demineralisasi

Serbuk kulit udang hasil deproteinasi dilarutkan dalam larutan HCl 1 N dengan perbandingan 1:15 (b/v) dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 600 rpm selama 30 menit. Campuran yang diperoleh kemudian dibiarkan mengendap. Hasil endapannya dipisahkan dari filtratnya dengan kain saring. Endapan dicuci dengan air demineralisasi hingga pH netral, lalu dikeringkan dalam oven selama 4 jam pada suhu 100⁰C. Endapan akhir merupakan kitin yang akan dikarakterisasi dengan FTIR pada bilangan gelombang untuk melihat puncak khas untuk senyawa kitin (Permana dkk, 2015).

3.2.1.4 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Melarutkan kitin yang dihasilkan melalui proses demineralisasi dalam larutan NaOH 50% dengan perbandingan 1:10 (b/v) sambil dipanaskan selama 4 jam pada suhu 120⁰C. selanjutnya endapan dipisahkan dari filtratnya menggunakan corong *Buchner* dan dicuci dengan air demineralisasi hingga pH netral. Endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 100⁰C selama 4 jam. Endapan akhir yang dihasilkan merupakan kitosan dan dikarakterisasi dengan FTIR pada bilangan gelombang tertentu untuk melihat puncak khas pada kitosan (Permana dkk, 2015).

3.2.2 Sintesis Nanomontmorillonit

Montmorillonit K-10 sebanyak 30 gram dihidrolisis dengan variasi konsentrasi larutan HCl 3 N dan 6 N selama 6 jam. Selanjutnya sampel disaring dan dipisahkan padatannya. Padatan dicuci dengan air demineralisasi berulang-ulang sampai pH netral. Padatan hasil refluks selanjutnya dilarutkan dalam NaOH 2,5 N dan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Setelah satu jam ditambahkan agen pendispersi secara perlahan 25% (b/b) dari berat montmorillonit (Nidhin dkk, 2013). Pengadukan dilakukan selama 8 jam, kemudian dititrasi H₂SO₄ 5 M sampai pH netral. Hasil sol yang terbentuk dari proses titrasi dicuci dengan air hangat kemudian dicuci kembali dengan aquades. Sol dikeringkan (*aging*) selama 2 hari pada suhu 50⁰C, selanjutnya diabukan (*calsination*) dengan tanur 700⁰C selama 4 jam (Hariharan dan Sivakumar, 2013). Selanjutnya di lakukan karakterisasi, ada 3 sampel yakni montmorillonit murni (sampel I), montmorillonit hasil hidrolisis menggunakan larutan HCL 3 N (sampel II) dan montmorillonit hasil hidrolisis menggunakan larutan HCL 6 N (sampel III). Tiga sampel tersebut akan dikarakterisasi dengan *Particle Size Analyser* (PSA) untuk mengetahui distribusi ukuran partikel, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi montmorillonit dan *X-Ray Diffractometer Maxima-X* (XRD) ntuk mengetahui ukuran kristal partikel.

3.2.3 Pembuatan Membran kitosan dan Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorillonit/Asam Sulfosuksinat

3.2.3.1 Membran Kitosan

Sebanyak 2 g kering kitosan dilarutkan dalam 75 mL larutan asam asetat 2% dan dipanaskan pada suhu 60-70 °C sambil diaduk dengan pengaduk magnetik hingga homogen. Larutan kental yang dihasilkan kemudian diberikan perlakuan sonikasi selama 30 menit. Larutan tersebut dicetak dalam cetakan membran kaca yang rata dan bersih lalu dikeringkan pada suhu ruang selama 4-5 hari. Selanjutnya membran kering direndam dengan larutan NaOH 1 N selama 15 menit kemudian dicuci dengan air demineralisasi untuk menetralkan membran. Untuk tahap akhir membran dikeringkan pada suhu kamar (Purwanto dkk, 2015).

3.2.3.2 Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorillonit (3, 5, 10 dan 15%)/Asam Sulfosuksinat

Fabrikasi membran komposit kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfosuksinat (CS/NanoMMT/SSA). Sebanyak 2 gram serbuk kitosan dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% dengan volume 75 ml dalam *beaker glass*. Larutan tersebut dipanaskan pada suhu 70 °C sambil diaduk hingga homogen, kemudian ditambahkan dengan larutan nanomontmorillonit. Larutan nanomontmorillonit dilarutkan dalam larutan asam asetat 2% sebanyak 25 ml kemudian didispersikan dengan variasi konsentrasi tertentu 3, 5, 10 dan 15 % (dari berat kitosan) dan disonikasi selama 30 menit. Kedua campuran pada *beaker glass* tersebut dicampur dan diaduk pada suhu 70°C selama 30 menit, kemudian disonikasi selama 30 menit agar seluruh lapisan nanomontmorillonit terdispersi secara sempurna dalam larutan kitosan. Setelah itu campuran larutan tersebut ditambahkan asam sulfosuksinat dengan konsentrasi 12% b/v dari berat kitosan. Larutan tersebut diaduk kembali selama 6 jam pada suhu 25°C agar proses pencampuran yang diperoleh merata. Campuran dituang dalam *plastic dish* yang rata dan bersih kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama 4-5 hari untuk mendapatkan membran kering. Selanjutnya untuk menetralkan membran, larutan NaOH 1 N ditambahkan kedalam membran kering, kemudian membran

kering dicuci dengan air demineralisasi. Selanjutnya membran dikeringkan pada suhu kamar.

Semua perlakuan tersebut dilakukan untuk setiap variasi konsentrasi nanomontmorillonit untuk mendapatkan membran komposit CS/NanoMMT 3%/SSA, CS/NanoMMT 5%/SSA, CS/NanoMMT 10%/SSA dan CS/NanoMMT 15%/SSA, selanjutnya masing-masing membran tersebut dikarakterisasi (Gosalawit dkk, 2008; Tohidian dkk, 2013; Permana dkk, 2015).

3.2.4 Karakterisasi Membran dengan FTIR

Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan pada kitin, kitosan, dan membran kitosan/nanomontmorillonit (3, 5, 10 dan 15%)/asam sulfosuksinat. Sejumlah sampel dicampur dengan sejumlah KBr dan digerus hingga homogen. Selanjutnya dicetak dalam bentuk pellet kemudian dianalisis FTIR dilakukan pada panjang gelombang $500-4000\text{ cm}^{-1}$ (Tohidian dkk, 2013).

3.2.5 Karakterisasi Nanomontmorillonit dengan PSA

Karakterisasi menggunakan PSA dilakukan pada nanomontmorillonit untuk mengetahui distribusi ukuran partikel. Distribusi ukuran partikel nanomontmorillonit diamati dengan *Vasco Particle Size Analyzer* (PSA). Sebanyak 0,1 gram bubuk nanomontmorillonit didispersikan dalam air demineralisasi dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit, kemudian disonikasi selama 1-2 menit. Pemindaian partikel nanomontmorillonit dilakukan dengan PSA selama 2-5 menit (Nidhin dkk, 2013).

3.2.6 Karakterisasi Nanomontmorillonit dengan XRD

Karakterisasi ukuran partikel kristal dilakukan pada montmorillonit. Analisis XRD menggunakan radiasi Cu-Ka I dan dioperasikan pada 40 kV, 30 mA dan $\lambda = 1,54\text{ \AA}$. Difaktogram dipindai mulai 10° sampai 60° (2θ) dengan laju pemindaian 2° per menit pada suhu ruang. Ukuran kristal menggunakan persamaan Sherrer (Nawawi dkk, 2013). Perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan 3.1 berikut:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

D ukuran kristal (nm), k adalah konstanta Sherrer (0,9), λ panjang gelombang Cu ($0,15406 \text{ nm}$), β *full width at half maximum* (FWHM) dan θ adalah sudut difraksi. (Setiawan dkk, 2015).

3.2.7 Karakterisasi Membran dengan SEM

Karakterisasi dengan SEM dilakukan pada partikel nanomontmorillonit, membran kitosan dan membran komposit CS/NanoMMT (3, 5, 10 dan 15%)/SSA. Membran dipotong $1 \times 1 \text{ cm}$ kemudian dilapisi dengan emas agar mudah dideteksi oleh alat ditunjukkan pada Gambar 3.1. Membran tersebut kemudian ditempatkan pada sampel *holder* dan dideteksi permukaannya dengan perbesaran tertentu hingga didapatkan penampakan morfologi membran paling jelas (Wang dkk, 2008).



Gambar 3.1 Alat SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

3.2.8 Karakterisasi Membran dengan AFM

Karakterisasi menggunakan alat AFM (*Atomic Force Microscopy*) dapat dilihat pada Gambar 3.2. Pada membran kitosan/nanomontmorillonit (3, 5, 10 dan 15%)/asam sulfosuksinat diambil beberapa bagian kemudian ditempatkan pada tip yang dideteksi pada jarak tertentu pada suhu 25⁰C (Enescu dkk, 2009).



Gambar 3.2 Alat AFM (*Atomic Force Microscopy*)

3.2.9 Uji Kapasitas Penukar Ion

Sampel membran direndam dalam air demineralisasi selama 24 jam kemudian dikeringkan pada suhu 60⁰C. membran kering tersebut direndam dalam larutan NaOH 50 mL 0,01 N selama 12 jam pada suhu kamar. Larutan sampel diambil sebanyak 10 mL dan dititrasi dengan larutan HCl 0,01 N. Sampel direndam kembali dengan air demineralisasi dan dikeringkan hingga berat konstan. Perhitungan IEC (*Ion Exchange Capacity*) dapat dihitung dengan persamaan 3.2:

$$IEC = \frac{(E - P) \times 0,01 \times 5}{m} \quad (3.2)$$

IEC (*Ion Exchange Capacity*) merupakan nilai kapasitas penukar ion (meq/gram), B adalah jumlah asam klorida yang digunakan dalam menetralkan membran polielektrolit (mL), 0,01 merupakan normalitas asam klorida, 5 adalah faktor yang sesuai dengan rasio jumlah NaOH yang diambil untuk merendam polimer dengan jumlah yang digunakan untuk titrasi dan m adalah berat dari sampel membran yang dikeringkan (gram) (Suharini dan Atmaja, 2015).

3.2.10 Uji Permeabilitas Metanol

Permeabilitas metanol dapat ditentukan menggunakan alat sel difusi yang terdiri dari dua kompartemen yang dapat dilihat pada Gambar 3.3. Membran kitosan murni dan membran komposit kitosan/nanomontmorillonit (3, 5, 10 dan 15%)/SSA berbentuk lingkaran dengan diameter 1 cm ditempatkan diantara kompartemen A yang berisi larutan metanol 5 M dan kompartemen B yang berisi air demineralisasi. Kompartemen A dan B diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan konstan selama proses pengujian (Wu dkk, 2007). Setelah 10 menit larutan pada kompartemen B diambil sebanyak 5 ml untuk mengetahui konsentrasi metanol yang telah terdifusi dari kompartemen A. Perlakuan tersebut juga dilakukan pada menit ke 30, 50, 70 dan 90. Uji permeabilitas untuk setiap membran dilakukan *duplo*. Penentuan konsentrasi metanol dilakukan dengan menggunakan piknometer dengan kurva kalibrasi antara kerapatan dengan konsentrasi metanol. Kurva kalibrasi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi metanol yang lewat. Konsentrasi metanol pada kompartemen B sebagai fungsi waktu dihitung menggunakan persamaan 3.3 (Yang dkk, 2009)

$$C_B(t) = \frac{A DK}{V L} C_A (t - t_0) \quad (3.3)$$

Dimana:

- C = konsentrasi metanol (M)
- A = luas permukaan (cm²)
- L = ketebalan membran (cm)
- D = koefisien difusi antara membran dan larutan
- K = koefisien partisi antara membran dan larutan
- DK = permeabilitas metanol (cm²s⁻¹)



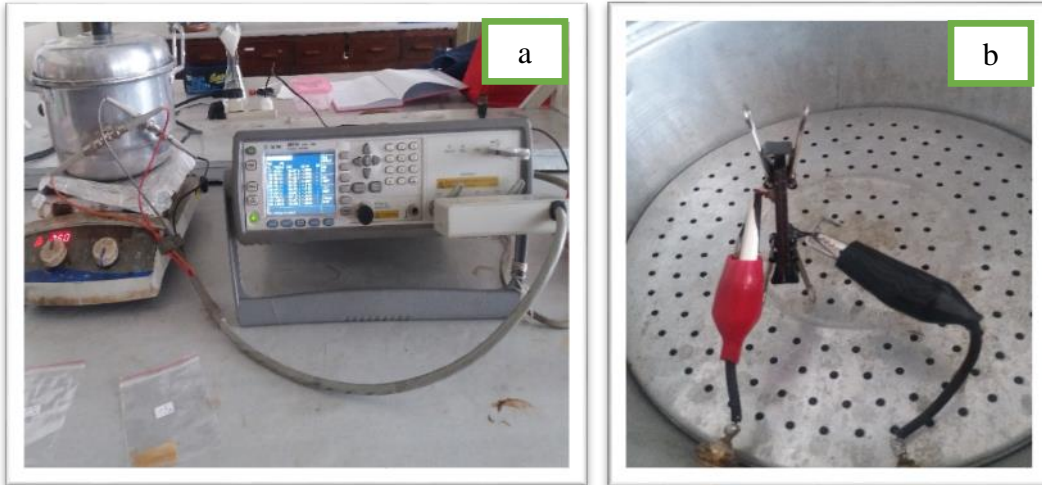
Gambar 3.3. Skema alat uji permeabilitas

3.2.11 Pengukuran Konduktivitas Proton

Membran yang akan diukur konduktivitas protonnya terlebih dahulu direndam dengan larutan H₂SO₄ 2 M selama 1 hari. Konduktivitas proton dari membran diukur dalam sel konduktivitas dengan *frequency response analyser* dengan alat EIS yang ditunjukkan pada Gambar 3.4. Pengukuran dilakukan dalam frekuensi sekitar 1-106 Hz dengan amplitude 0,01 A (Ibrahim, 2012). Konduktivitas proton pada membran (σ , S cm⁻¹) dapat dihitung dengan persamaan 3.4:

$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L} \quad (3.4)$$

Dimana σ adalah konduktivitas Proton (S cm^{-1}), L adalah tebal membran (cm), d adalah jarak Elektroda (cm), s adalah lebar Elektroda (cm), R adalah Tahanan Membran (Ω).



Gambar 3.4 Pengukuran konduktivitas proton (a) rangkaian alat secara keseluruhan dan (b) plat menaruh sampel membran

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan membran komposit kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfoksuksinat untuk aplikasi *Direct Methanol fuel cell* (DMFC). Ada 3 tahap utama yang dilakukan yakni isolasi kitosan dari limbah kulit udang yang meliputi ekstraksi kitin dan transformasi kitin menjadi kitosan, sintesis nanomontmorillonit dan fabrikasi membran kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfoksuksinat. Selanjutnya karakterisasi yang dilakukan terhadap membran komposit terdiri dari analisa gugus fungsi menggunakan FTIR, analisa morfologi permukaan membran menggunakan SEM, analisa topografi permukaan membran menggunakan AFM serta karakterisasi untuk mengetahui kinerja membran komposit pada aplikasi DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) yang terdiri dari pengukuran konduktivitas proton, kapasitas penukar ion dan permeabilitas metanol.

4.1 Isolasi Kitosan Dari Limbah Kulit Udang

4.1.1 Ekstraksi Kitin

Ekstraksi kitin dari limbah kulit udang dilakukan melalui dua tahap yakni deproteinasi dan demineralisasi. Pada penelitian ini digunakan kulit udang windu yang telah dikeringkan selama 6 hari. Gambar 4.1 menunjukkan kulit udang kering yang telah dihaluskan. Kulit udang memiliki kandungan protein yang cukup besar pada bahan keringnya. Protein ini akan berikatan secara kovalen maupun secara fisik sehingga diperlukan pemisahan untuk dapat memperoleh senyawa kitin yang akan ditransformasi menjadi kitosan (Hong dkk, 2002).



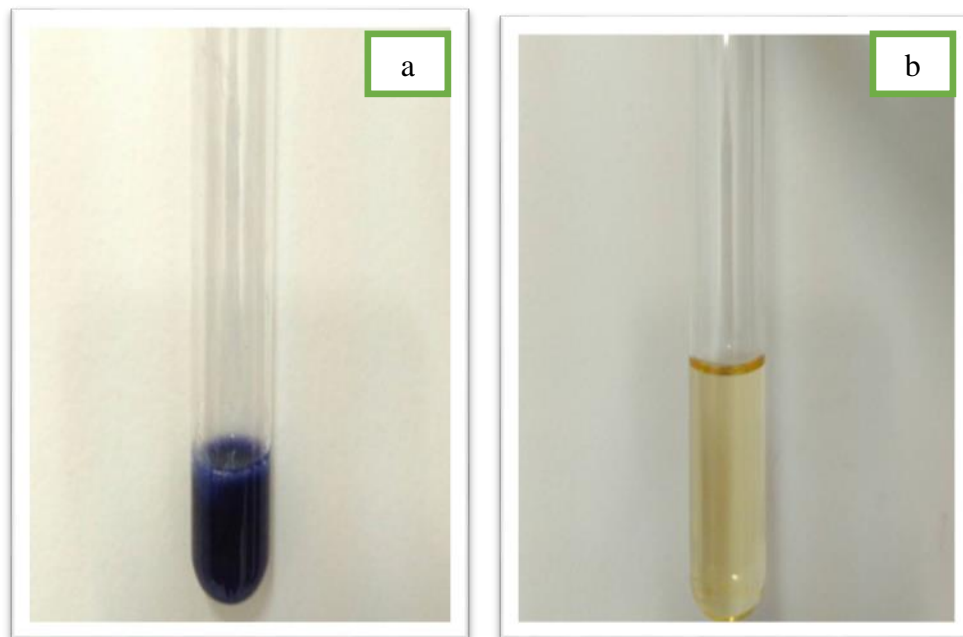
Gambar 4.1 Serbuk kulit udang windu

Tahapan penghilangan protein pada kulit udang atau proses deproteinasi ini menggunakan larutan basa kuat encer yaitu NaOH 3,5%. Larutan NaOH ini berfungsi untuk memutuskan ikatan kovalen antara protein dan kitin lalu membentuk Na-proteinat yang dapat larut. Sebanyak 100 gram kulit udang yang sudah kering direndam dalam larutan NaOH dengan konsentrasi 3,5% kemudian diaduk dengan magnetik stirrer selama 2 jam pada suhu 65 °C. Berdasarkan penelitian Hong dkk (2002) kondisi optimum deproteinasi didapatkan dengan penggunaan larutan NaOH berkonsentrasi 3,5% dengan perbandingan 1:10 dan diaduk selama 2 jam pada suhu 60-65 °C.



Gambar 4.2 Serbuk udang hasil deproteinasi

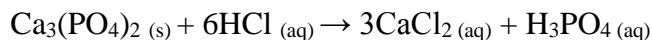
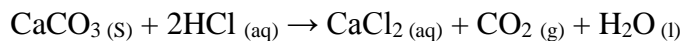
Terjadinya pelepasan protein pada kulit udang ditandai dengan warna larutan yang berubah kekuning-kuningan berbusa. Hasil yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4.2. Terlihat serbuk berwarna kecoklatan dengan berat 56,87 gram yang berkurang hampir setengah dari berat awalnya yaitu 100 gram. Hal ini mengindikasikan bahwa kadar protein didalam kulit udang windu cukup tinggi sebesar 43,13%. Selanjutnya padatan tersebut diuji secara kualitatif dengan penambahan larutan ninhidrin. Berdasarkan hasil uji, serbuk kulit udang tidak mengandung protein yang ditandai dengan tidak terbentuknya warna ungu pada Gambar 4.3 (b).



Gambar 4.3 Hasil uji ninhidrin (a) Serbuk kulit udang (b) Serbuk kulit udang deproteinasi

Selain mengandung protein kulit udang juga mengandung mineral yang cukup tinggi. Marganoof (2003) menyatakan bahwa kulit udang memiliki kandungan mineral berupa CaCO_3 sebanyak 40-45% dan sedikit $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ yang dapat larut dan mudah dihilangkan dengan menggunakan asam klorida encer (HCl). Proses demineralisasi

yang efektif dilakukan menggunakan HCl 1 N pada suhu ruang dan direndam selama 30 menit (Hong dkk, 2002). Pada proses demineralisasi, mineral yang terkandung dalam kulit udang akan bereaksi dengan HCl dan menghasilkan CaCl_2 yang larut dalam air dan gas CO_2 yang ditandai dengan timbulnya gelembung udara, sesuai dengan persamaan reaksi berikut (Kusumaningsih dkk, 2004):



Berdasarkan laporan Hong dkk (2002) penggunaan larutan HCl 1 N pada suhu ruang dan direndam selama 1 jam dengan perbandingan 1:15 mampu menghilangkan kandungan mineral yang terdapat pada kulit udang. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini adalah 32,64 gram. Hal ini mengindikasikan bahwa kadar mineral yang terkandung dalam kulit udang cukup tinggi sebesar 24,23%. Hasil dari proses deproteinasi dan demineralisasi disebut dengan kitin dan ditampilkan pada Gambar 4.4. Padatan ini selanjutnya akan diuji dengan karakterisasi FTIR.



Gambar 4.4 Kitin hasil deproteinasi dan demineralisasi

4.1.2 Transformasi Kitin Menjadi Kitosan.

Tahapan berikutnya adalah pengubahan kitin menjadi kitosan dengan proses deasetilasi. Deasetilasi merupakan proses terjadinya pemutusan ikatan antar karbon pada gugus asetil dengan nitrogen pada kitin menjadi gugus amina melalui reaksi hidrolisis menggunakan basa kuat yaitu NaOH. Berdasarkan penelitian Hong dkk (2002) kondisi optimal suatu proses deasetilasi menggunakan larutan NaOH 50% pada perbandingan 1:10 dengan pengadukan selama 4 jam di suhu 120 °C. Pada reaksi, gugus hidroksil (-OH) dari basa kuat NaOH akan menyerang gugus amina (-NH₂) dari kitosan. Keberhasilan dari pengubahan kitin menjadi kitosan dapat ditentukan secara kualitatif dengan melihat puncak yang muncul pada spektrum FTIR dan secara kuantitatif dapat dihitung dengan derajat deasetilasi. Gambar 4.5 menunjukkan kitosan hasil dari deasetilasi kitin terlihat berwarna putih kekuningan. Serbuk yang diperoleh sebanyak 21,36 gram. Hal ini mengindikasikan bahwa kadar kitin yang terkandung dalam kulit udang sebesar 11,28%.



Gambar 4.5 Kitosan hasil deasetilasi

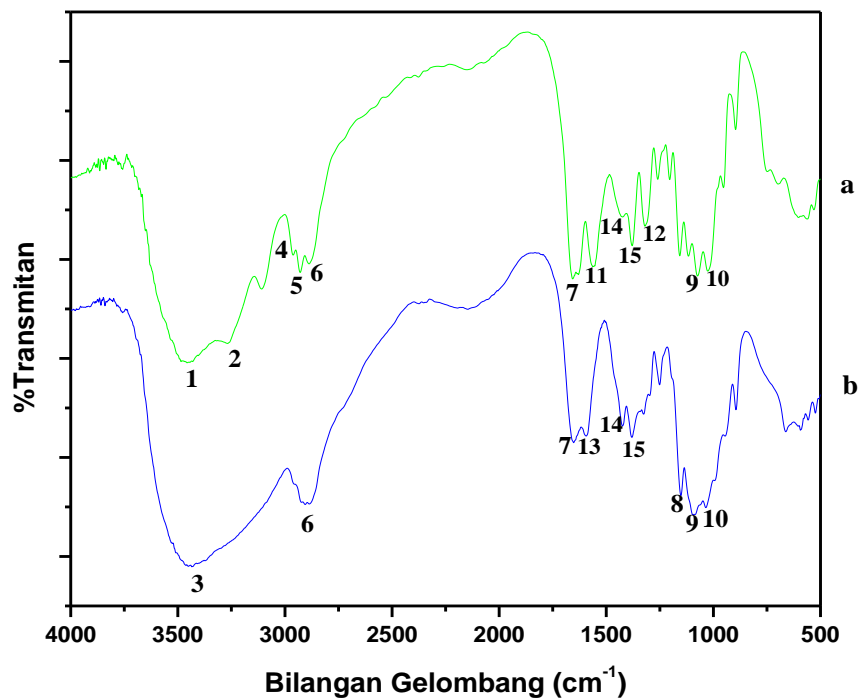
Hasil karakterisasi FTIR ditunjukkan pada Gambar 4.6 dan Tabel 4.1. Gambar 4.6 (a) menunjukkan hasil karakterisasi FTIR terhadap senyawa kitin yang dihasilkan. Senyawa kitin terdapat puncak serapan pada bilangan gelombang 3440,08 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus -OH, bilangan gelombang 3259,67 cm⁻¹

¹ menunjukkan vibrasi *stretching* N-H asimetrik (NHCOCH₃, Amida II). Puncak serapan pada bilangan gelombang 2965,73 cm⁻¹, 2923,21 cm⁻¹ dan 2893,34 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi *stretching* CH₃ dan C-H alifatik alkana yang merupakan puncak khas dari kitin (Pavia, 2001). Puncak khas kitin yang lain yakni pada bilangan gelombang 1652,27 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi C=O (-NHCOCH₃-) *stretching* dan puncak serapan pada bilangan gelombang 1072,47 cm⁻¹ dan 1023,58 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi -C-O (-C-O-C-) *stretching asymmetric* (Pavia, 2001).

Keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan pada Gambar 4.6 (b) melalui proses deasetilasi ditandai dengan perubahan serapan pada bilangan 3448,08 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dari gugus -OH menjadi lebar kemudian bergeser ke arah kanan bilangan gelombang yang lebih kecil yakni 3259,49 cm⁻¹ yang menunjukkan N-H (Amida II) semakin rendah dan hilang. Hal ini kemungkinan disebabkan terjadi tumpang tindih serapan gugus -OH dengan rentangan N-H (Amida II). Berdasarkan Gambar 4.6 (a) terlihat serapan pada bilangan gelombang 1652,27 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi *stretching* gugus C=O (-NHCOCH₃) yang memiliki intensitas serapan semakin lemah. Hal ini mengindikasikan adanya pelepasan gugus asetil dari senyawa kitin dengan munculnya serapan baru Gambar 4.6 (b) pada bilangan gelombang 1582,82 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi bending N-H dari gugus NH₂ yang membuktikan telah terjadi deasetilasi senyawa kitin menjadi kitosan.

Parameter lain untuk menentukan tingkat keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan adalah dengan menentukan derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi merupakan suatu parameter mutu kitosan yang menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari rendemen kitin. Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan mengindikasikan semakin banyak gugus asetil yang terdeasetilasi menjadi gugus amina pada kitosan sehingga interaksi antar ion dan ikatan hidrogennya akan semakin kuat (Ma dan Yogeshwar, 2013). Penentuan derajat deasetilasi dilakukan dengan menggunakan metode *baseline* yang dikemukakan oleh Khan dkk (2002) yaitu menarik garis vertikal pada spektrum dan membandingkan serapan pada

bilangan gelombang sekitar 1655 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus amida (ciri khas kitin) dengan gugus hidroksil pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1} (ciri khas kitosan). Pada penelitian ini diperoleh kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 71 % yang merupakan kualitas kitosan yang baik (Lihat lampiran C).



Gambar 4.6 Spektra FTIR (a) Kitin (b) Kitosan

Tabel 4.1 Serapan FTIR pada kitin dan kitosan

No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
		Kitin	Kitosan
1	-OH <i>stretching</i>	3461,26	-
2	NH (-NHCOCH ₃ -) <i>stretching</i>	3259,49	-
3	NH (-NH ₂) <i>stretching</i>	-	3448,08
4	CH-(CH ₃ -) <i>stretching</i>	2965,73	-

5	CH (-CH ₂ -) <i>stretching asym</i>	2923,21	-
6	CH (-CH ₂ -) <i>stretching asym</i>	2893,34	2881,92
7	C=O (-NHCOCH ₃ -) <i>stretching</i>	1652,27	1644,89
8	-C-N <i>stretching</i>	-	1149,74
9	-C-O (-C-O-C-) <i>stretching asym</i>	1072,47	1097,07
10	-C-O (-C-O-C-) <i>stretching asym</i>	1023,58	1038,22
11	NH (-NHCOCH ₃ -) <i>bending</i>	1550,89	-
12	CN (-NHCOCH ₃ -) <i>stretching</i>	1312,93	-
13	NH (R-NH ₂) <i>bending</i>	-	1582,82
14	CH (-CH ₂ -) <i>bending asym</i>	1420,03	1429,26
15	CH (-CH ₂ -) <i>bending asym</i>	1370,29	1373,37

4.2 Sintesis Nanomontmorillonit

Pada penelitian ini nanopartikel montmorillonit disintesis menggunakan metode kopresipitasi. Kopresipitasi merupakan modifikasi dari proses presipitasi. Modifikasi dilakukan dengan menambahkan agen pendispersi berbasis polisakarida. Polisakarida memiliki peranan dalam produksi nanopartikel yaitu dengan mengontrol ukuran partikel, mencegah terjadinya aglomerasi secara spontan, menyediakan struktur yang stabil dari degradasi kimia dan berperan sebagai pembentuk pori (Nawawi dkk, 2013). Nanomontmorillonit yang berhasil diproduksi memiliki penampakan fisik berupa bubuk halus berwarna putih yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Pola difraksi yang nanomontmorillonit yang dihasilkan serupa dengan pola difraksi montmorillonit. Fase kristal pada sampel I didominasi oleh fase kristobalit yang ditunjukkan pada puncak intensitas tertinggi pada titik 2θ 31,18° (Fatimah, 2014) sedangkan pada sampel II dan sampel III didominasi oleh fase kuarsa yang ditunjukkan pada puncak intensitas tertinggi pada titik 2θ 26,69° dan 26,68° (Fatimah dkk, 2008). Pola difraksi yang sama pada ketiga sampel menunjukkan tidak adanya efek perubahan dari proses produksi kopresipitasi. Secara umum perubahan

karakteristik yang terjadi akibat proses sintesis montmorillonit menjadi nanomontmorillonit adalah ukuran partikel, ukuran kristal dan morfologi partikel.



Gambar 4.7 Penampakan serbuk (a) Sampel I, (b) Sampel II dan (c) Sampel II

4.2.1 Analisa Ukuran Partikel dengan PSA.

Ukuran partikel nanomontmorillonit diamati dengan *Vasco Particle Size Analyzer* (PSA). Untuk proses pengamatan nanomontmorillonit memerlukan media pendispersi air. Penggunaan metode ini dapat mempengaruhi homogenitas ukuran partikel nanomontmorillonit. Gambar 4.8 menampilkan grafik masing-masing variasi dari sampel I (Gambar 4.8 a), sampel II (Gambar 4.8 e) dan sampel III (Gambar 4.8 i) sedangkan gambar yang lain tersedia dilampiran D. Gambar 4.9 penggabungan grafik dari semua variasi. Pada gambar tersebut terlihat adanya pergeseran nilai distribusi ukuran partikel yang menunjukkan lebar kurva semakin sempit dengan bertambahnya konsentrasi HCl dalam proses hidrolisis pada metode kopresipitasi. Hal ini

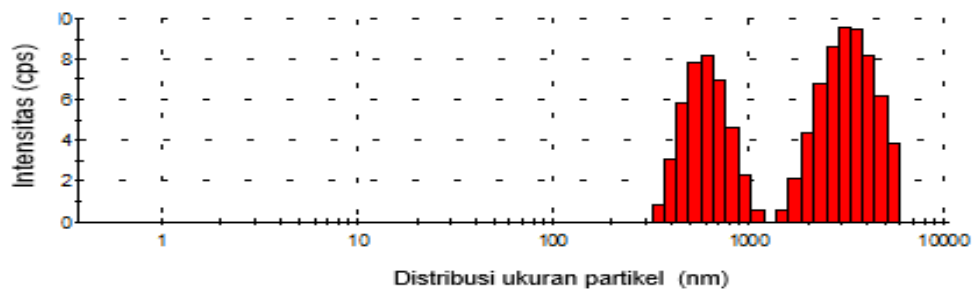
mengindikasikan terjadinya penurunan distribusi ukuran partikel. Tabel 4.2 menunjukkan nilai ukuran rata-rata dari sampel I, sampel II dan sampel III.

Tabel 4.2 Ukuran rata-rata partikel montmorillonit

Pengulangan	Sampel I	Sampel II	Sampel III
1	1164,38 nm (a)	243,46 nm (d)	128,47 nm (g)
2	1213,66 nm (b)	202,75 nm (e)	185,71 nm (h)
3	1253,73 nm (c)	389,71 nm (f)	159,29 nm (i)

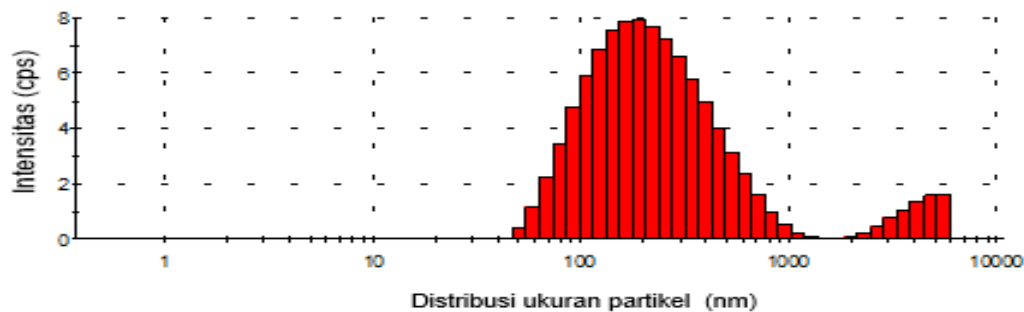
I. Sampel I

a

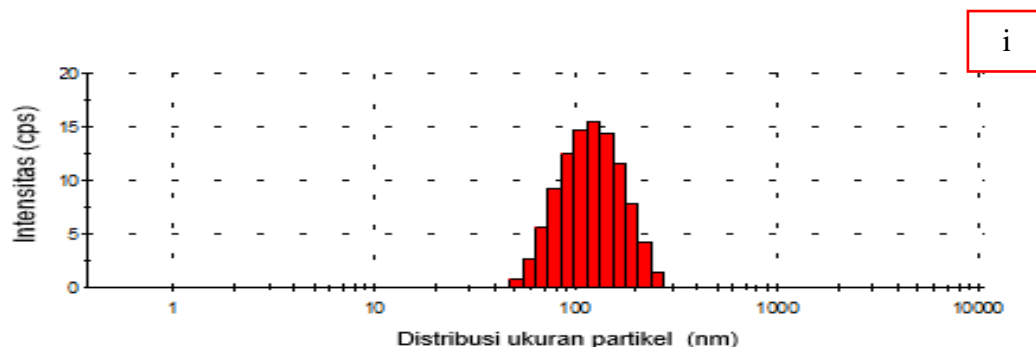


II. Sampel II

e

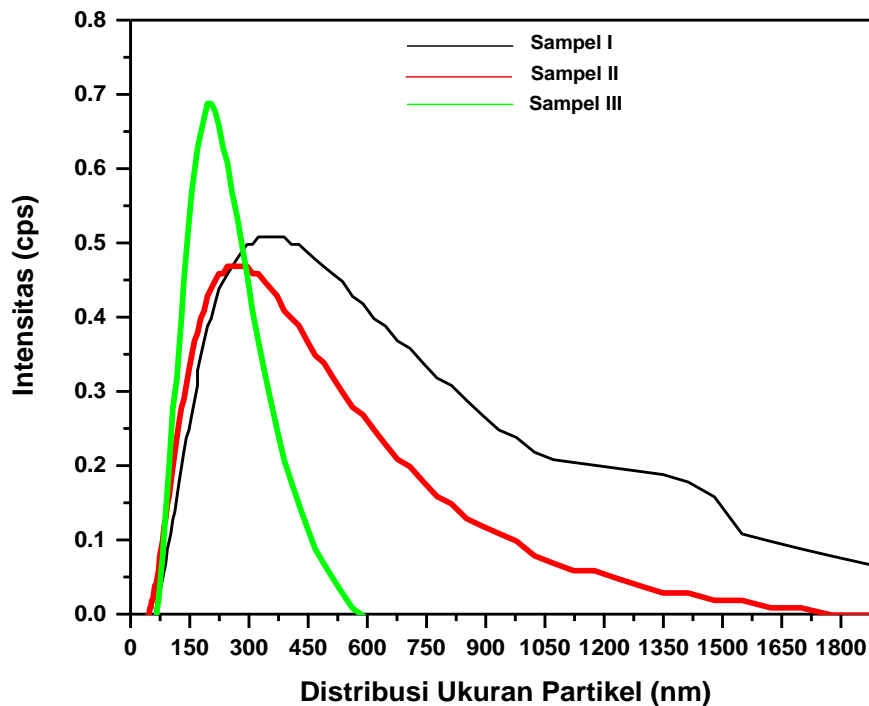


III. Sampel III



Gambar 4.8 Grafik distribusi ukuran partikel montmorillonit dan nanomontmorillonit untuk sampel I (a), sampel II (e) dan sampel III (i)

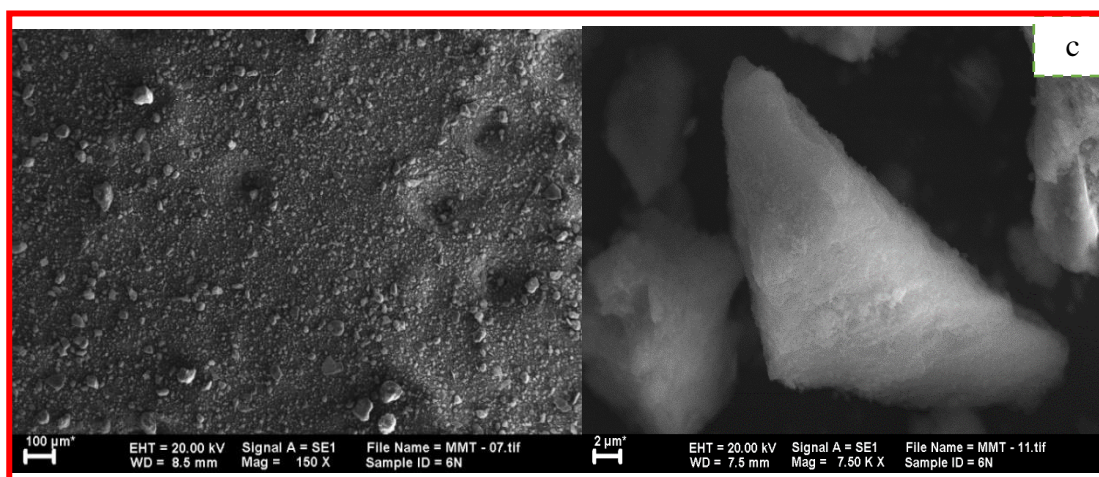
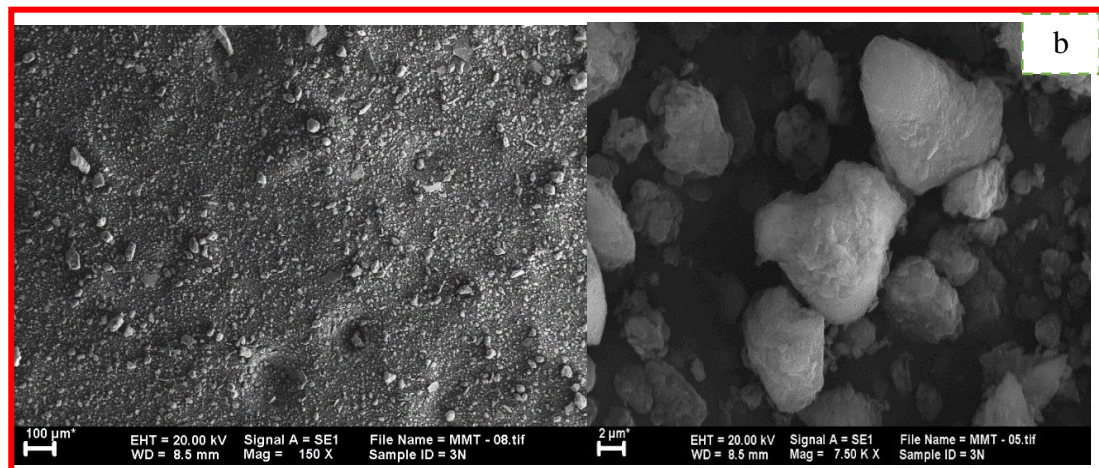
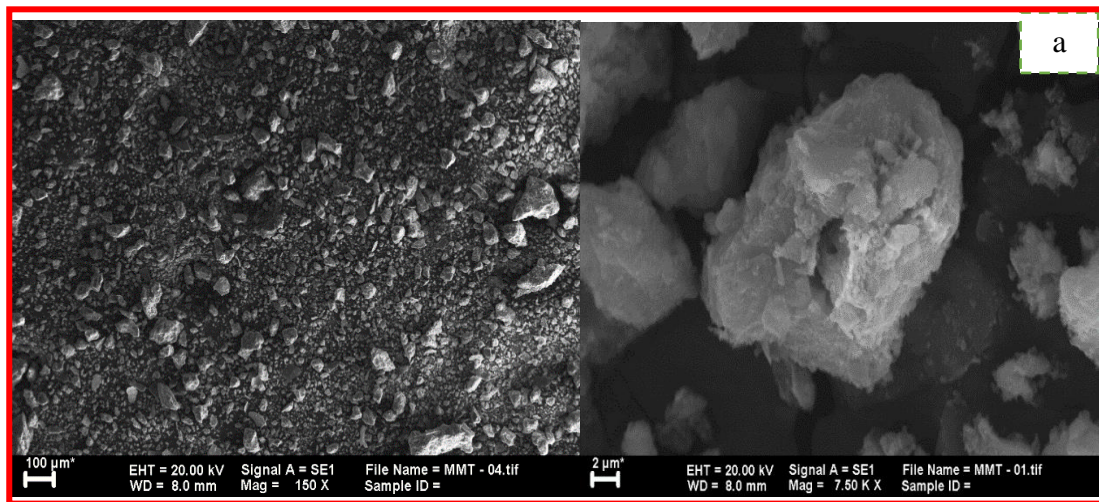
Rentang ukuran partikel nanomontmorillonit bergeser dari D→E→F dan lebih sempit yakni sekitar 100 nm pada saat digunakan HCl 3 N. Namun pada gambar 4.6 E menunjukkan masih ada sebagian posisi montmorillonit yang berukuran 3000-6000 nm dan saat digunakan HCl 6 N yang ditunjukkan pada grafik G→H→I kurva distribusi partikelnya relatif lebih seragam pada ukuran sekitar 100 nm. Ukuran partikel yang dihasilkan memiliki keberagaman yang rendah. Hal ini diakibatkan oleh beberapa faktor antara lain reaksi kimia yang berlangsung spontan, kondisi proses penuaan/pembiaran dan pengeringan. Proses penuaan sol montmorillonit cenderung menghasilkan ukuran droplet yang tidak seragam sehingga bila dikeringkan dengan udara kering akan menghasilkan partikel dengan ukuran yang beragam. Perubahan ukuran partikel montmorillonit dari skala mikro menjadi skala nano diakibatkan proses pemutusan ikatan-ikatan montmorillonit menjadi ukuran yang lebih kecil oleh HCl dan panas yang digunakan saat proses refluks.



Gambar 4.9 Grafik penggabungan distribusi ukuran partikel montmorillonit dan nanomontmorillonit

4.2.2 Analisa Morfologi Nanomontmorillonit dengan SEM

Analisis morfologi permukaan menggunakan SEM dilakukan pada partikel nanomontmorillonit. Morfologi yang teramati merupakan satu atau beberapa partikel nanomontmorillonit yang diambil secara acak dengan perbesaran 150 kali dan 7500 kali. Perbesaran 150 kali digunakan untuk mengamati sebaran partikel sedangkan perbesaran 7500 kali digunakan untuk mengamati morfologi partikel tunggal. Nanomontmorillonit yang dihasilkan dari metode kopresipitasi dengan hidrolisis HCl 6N memperlihatkan bentuk nanoflake. Gambar 4.10 (c) Bentuk flake ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Ramimogdham dkk (2013) yang menghasilkan partikel nano ZnO dengan morfologi serpih dengan menggunakan metode kopresipitasi.



Gambar 4.10 Micrograf SEM montmorillonit (a) sampel I, (b) sampel II dan (c) sampel III

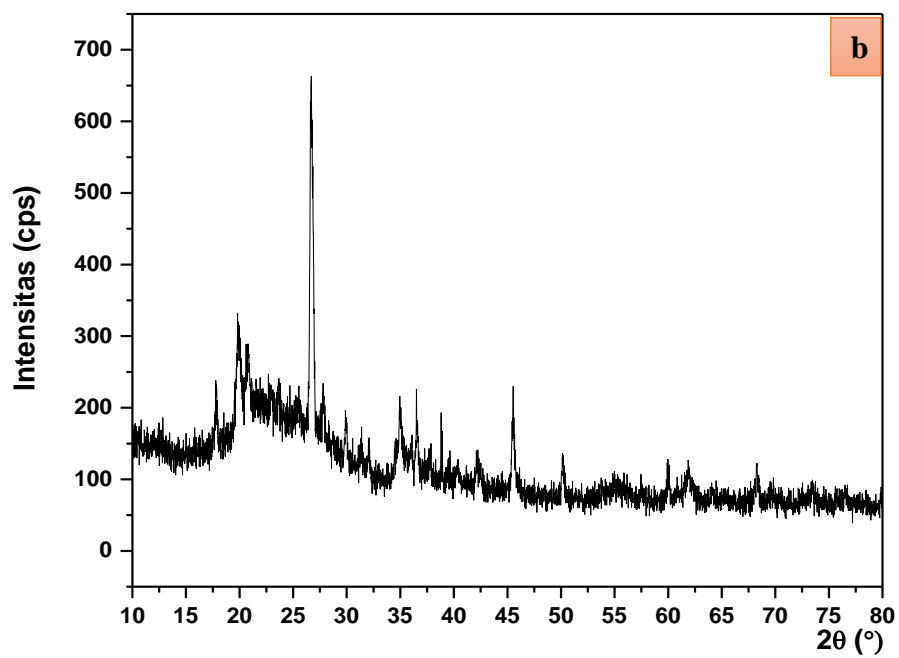
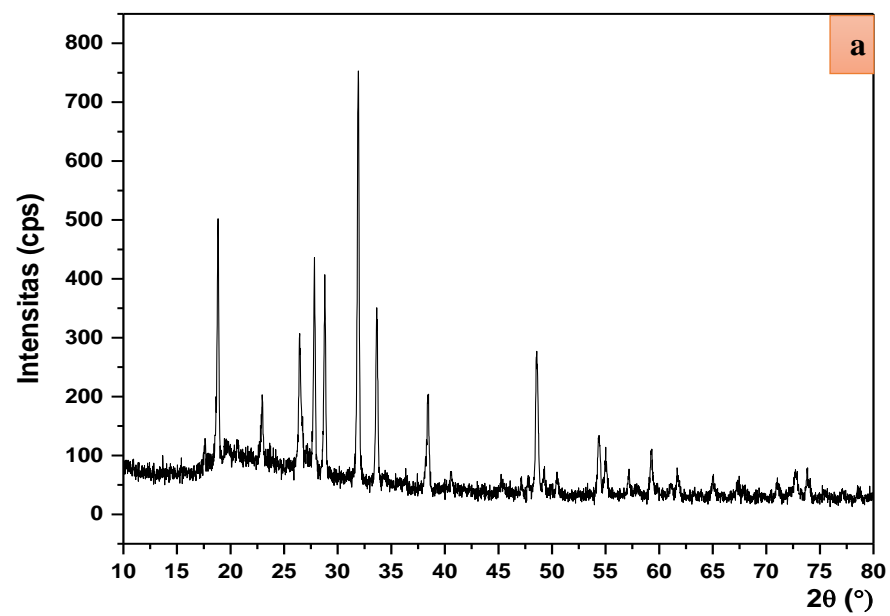
Berdasarkan tampilan Gambar 4.10 hasil SEM partikel montmorilonit tampak memiliki ukuran yang tidak seragam dan cenderung bergabung satu sama lain. Partikel nanomontmorilonit hasil kopresipitasi polisakarida memiliki penampakan ukuran partikel cenderung lebih kecil.

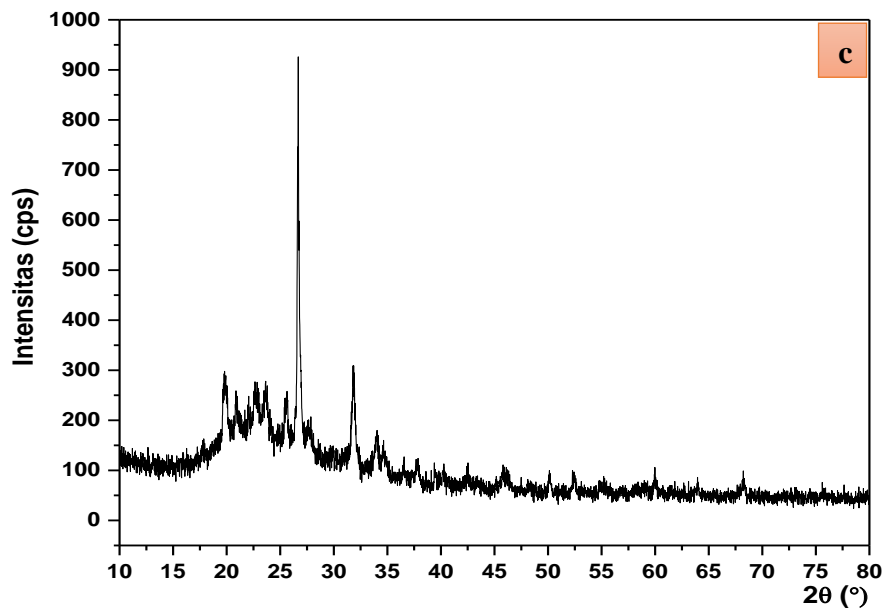
4.2.3 Analisa Menggunakan XRD

Difraktogram hasil XRD ditampilkan pada Gambar 4.11. Ukuran kristal diperoleh dengan menghitung rata-rata ukuran kristal dengan intensitas tinggi. Ukuran partikel kristal dihitung menggunakan persamaan Scherrer (Lampiran E) (Nawawi dkk, 2013):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D ukuran kristal (nm), k adalah konstanta Scherrer (0.9), λ panjang gelombang Cu (0.15406 nm), β *full width at half maximum* (FWHM) dan θ adalah sudut difraksi. Semakin sempit sudut yang dibentuk oleh *peak* dalam difraktogram maka ukuran kristalnya semakin kecil (Setiawan dkk, 2015). Jika ukuran kristal dirata-ratakan maka ukuran kristal tertinggi dimiliki oleh nanomontmorillonit hasil kopresipitasi pada sampel II yakni ukuran kristal rata-rata 41,815 nm. Ukuran yang dihasilkan pada sampel III yakni sebesar 22,314 nm. Ukuran kristal kedua sampel nanomontmorillonit lebih kecil daripada ukuran kristal sampel I yang sebesar 172,14 nm.





Gambar 4.11 Hasil XRD (a) sampel I, (b) sampel II dan (c) sampel III

Secara umum kedua hasil perlakuan asam pada dari metode kopresipitasi mampu memperkecil ukuran kristal montmorillonit menjadi skala nano. Pengecilan ukuran dengan metode produksi kopresipitasi mampu memotong partikel kristal montmorillonit menjadi ukuran yang lebih kecil melalui mekanisme hidrolisis asam dimana struktur ikatan kimia kristal montmorillonit terputus (Ramimogdham dkk, 2013).

Posisi puncak yang ditunjukkan pola difraktogram nanomontmorillonit tersebut akan menunjukkan struktur dan fase kristal. Terdapat beberapa fase kristal montmorillonit yaitu kuarsa, kristobalit, tridimit dan mulit (Fatimah dkk, 2009). Pola difraksi sampel I memiliki intensitas tertinggi pada titik 2θ $31,18^\circ$, $26,67^\circ$, $19,88^\circ$ dan $28,07^\circ$ yang menunjukkan fase kristal masing-masing yakni kristobalit, kuarsa dan trimidit ditunjukkan pada Gambar 4.11(a) (Fatimah, 2014.). Pola difraksi nanomontmorillonit hasil kopresipitasi sampel II dilihat pada Gambar 4.11 (b) memiliki titik 2θ dengan intensitas tertinggi pada $26,69^\circ$, $19,88^\circ$ dan $34,94^\circ$ yang

menunjukkan fase kristal masing-masing yakni kuarsa, trimidite dan mulit (Fatimah, 2014). Pola difraksi nanomontmorillonit hasil kopresipitasi sampel III dilihat pada Gambar 4.11 (c) memiliki titik 2 θ dengan intensitas tertinggi yakni masing-masing pada 26,68°, 31,19° dan 19,86° (Fatimah dkk, 2009) yang mengindikasikan fase kristal yang dimiliki masing-masing yakni kuarsa, kristobalit, dan trimidite (Fatimah, 2014).

Nanomontmorillonit yang dihasilkan dengan teknik kopresipitasi memiliki pola difraksi yang serupa dengan montmorillonit. Fase kristal dominan pada sampel II dan III adalah kuarsa ditambah dengan fase kristal lainnya seperti kristobalit, tridimit dan mulit. Tidak ditemukan karakter titik puncak persenyawaan polisakarida. Pada difraktogram menunjukkan bahwa agen pendispersi telah hilang akibat adanya proses pembakaran suhu 700°C. Proses pengecilan ukuran montmorilonit dengan teknik kopresipitasi-agen pendispersi polisakarida terbukti tidak mengubah fase kristal montmorillonit. Pengecilan ukuran dengan teknik ini hanya mengubah intensitas difraksi partikel, semakin kecil ukuran partikel maka menurunkan intensitas yang dihasilkan yang terlihat pada difraktogram.

Berdasarkan karakterisasi yang dilakukan pada sampel nanomontmorillonit yang diproduksi menggunakan teknik kopresipitasi dengan konsentrasi HCl 6 N memiliki ukuran paling kecil serta keseragaman ukuran partikel yang baik. Tabel 4.3 berikut ini adalah karakteristik nanomontmorillonit yang digunakan sebagai *filler* membran komposit.

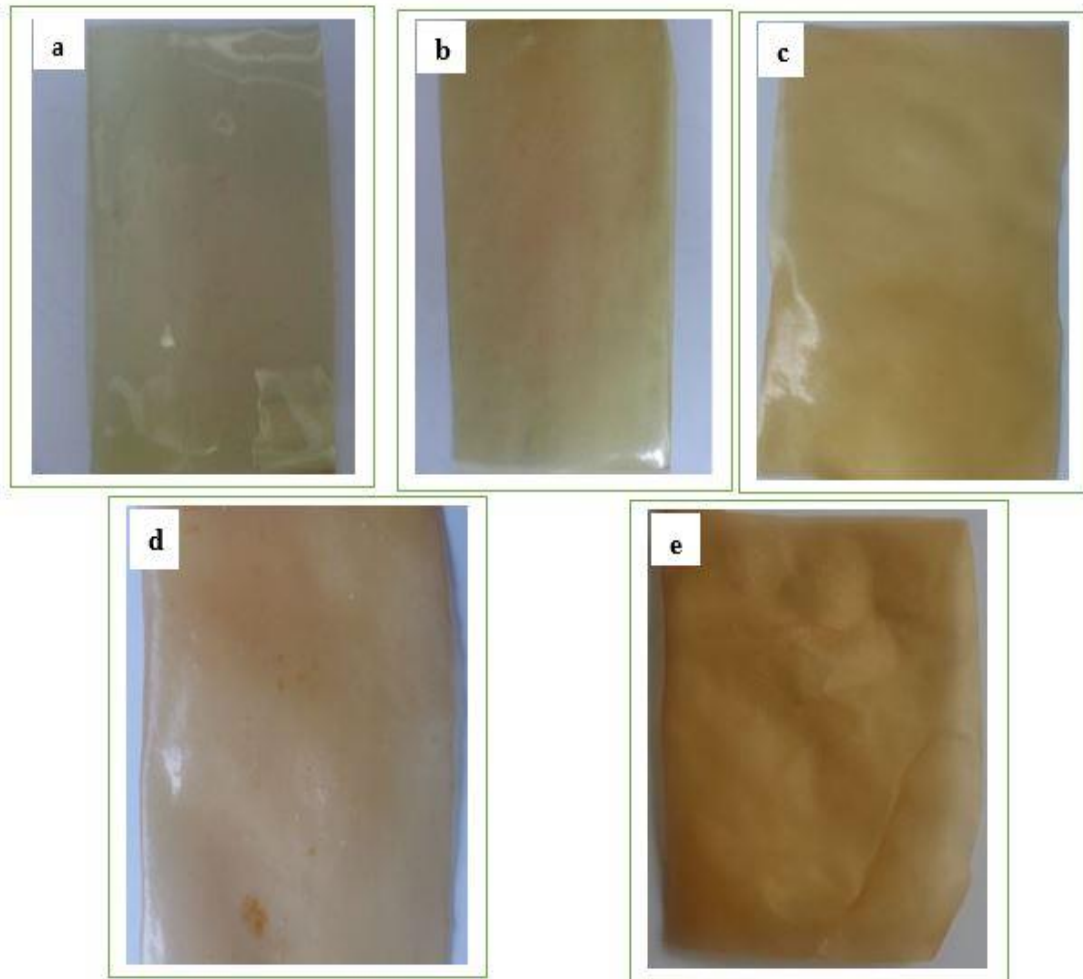
Tabel 4.3 karakteristik nanomontmorillonit

Parameter	Spesifikasi
Penampakan fisik	Bubuk halus
warna	putih
Distribusi Ukuran partikel rata-rata	157,823 nm
Ukuran rata-rata kristal	22,314 nm
Morfologi	Nanoflake

4.3 Membran Komposit Kitosan/Nanomontmorilonit/Asam Sulfoksuksinat

Penelitian ini fabrikasi membran komposit kitosan/nanomontmorilonit/asam sulfoksuksinat dilakukan dengan metode inversi fasa dimana kitosan berperan sebagai matriks polimer, nanomontmorilonit sebagai *filler* dan asam sulfoksuksinat sebagai agen pengikat silang. Membran komposit kitosan/nanomontmorilonit/asam sulfoksuksinat yang dihasilkan memiliki penampakan menyerupai plastik berwarna kuning jernih lihat Gambar 4.12 dengan ketebalan rata-rata 0,014-0,016 cm. Warna membran dipengaruhi oleh karakteristik larutan polimer yang digunakan. Larutan kitosan dalam asam asetat 2% memiliki penampakan kuning jernih sehingga warna membran yang dihasilkan juga kuning jernih.

Dispersi nanomontmorilonit dalam larutan kitosan sangat baik pada konsentrasi 3-5% sehingga membran yang dihasilkan memiliki penampakan yang merata. Nanomontmorillonit 10-15% tidak terdispersi merata dalam larutan polimer sehingga pada saat proses pencetakan membran tidak tersebar merata. Penggunaan nanomontmorillonit 3-5% pada membran kitosan tidak menunjukkan perbedaan penampakan yang signifikan dibandingkan dengan membran kitosan tanpa *filler*. Penampakan berbeda pada membran terlihat pada saat konsentrasi *filler* nanomontmorillonit ditingkatkan menjadi 10% dan 15%, terlihat adanya partikel putih tersebar di permukaan membran. Membran kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfoksuksinat dapat digunakan sebagai membran elektrolit dalam sistem bahan bakar apabila memiliki karakteristik membran elektrolit yang umum digunakan. Parameter yang dipersyaratkan antara lain kapasitas penukar ion tinggi, konduktivitas proton tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah. Membran elektrolit komersial yang sering digunakan adalah Nafion 117[®] yang diproduksi oleh Dupont. Nafion 117[®] memiliki karakteristik yang baik sebagai membran elektrolit namun memiliki kelemahan dalam hal permeabilitas metanol (Permana dkk, 2015).



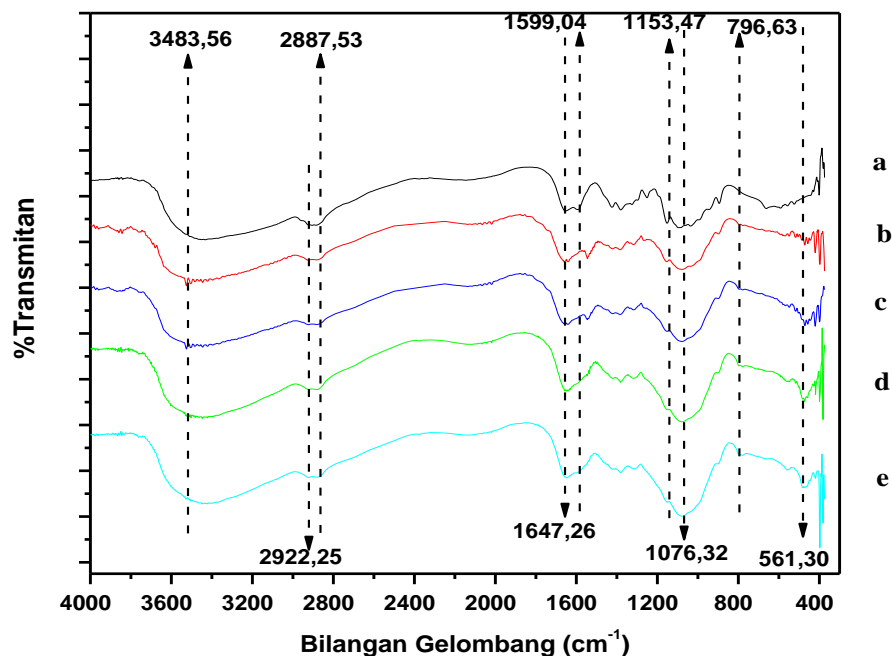
Gambar 4.12 Penampakan membran (a) CS (b) Cs/NanoMMT3%/SSA (c) Cs/NanoMMT5%/SSA (d) Cs/NanoMMT10%/SSA (e) Cs/NanoMMT 5%/SSA

4.4 Karakterisasi Membran

4.4.1 Analisa Gugus Fungsi Menggunakan Spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Berdasarkan karakterisasi FTIR yang dilakukan terdapat beberapa serapan baru pada membran kitosan setelah penambahan nanosilika dan asam sulfoksuksinat yaitu gugus *stretching* Si-O-Si, Si-O-Al atau Si-O-Mg, *stretching* Si-O dan *stretching* S=O

ditunjukkan pada Tabel 4.4. Serapan baru ini menunjukkan adanya interaksi antara nanomontmorillonit dan kitosan (Matius dan Atmaja, 2015).



Gambar 4.13 Spektra FTIR dari membran (a) CS, (b) CS/NanoMMT 3%/SSA, (c) CS/NanoMMT 5%/SSA, (d) CS/NanoMMT 10%/SSA dan (e) CS/NanoMMT 15%/SSA

Berdasarkan Gambar 4.13 diatas menunjukkan interaksi yang terjadi antara kitosan dan nanomontmorillonit dilihat dari puncak serapan daerah 3100-3600 cm⁻¹ yang merupakan *stretching* gugus -OH/-NH₂ yang semakin melebar yakni dari (a) ke (e). Hal ini mengindikasikan pembentukan ikatan hidrogen antara kitosan dan nanomontmorillonit semakin mudah (Wang dkk, 2010). Puncak serapan lain akibat penambahan *filler* nanomontmorillonit ditunjukan pada Tabel 4.4, puncak serapan pada panjang gelombang 470,65 cm⁻¹, 557,45 cm⁻¹, 900,79 cm⁻¹ dan 1078,24 cm⁻¹ (Linna dkk, 2013). Puncak khas yang menunjukkan adanya vibrasi gugus S=O adalah pada panjang gelombang 1151,54 cm⁻¹ seperti yang dilaporkan oleh Basavaiah dkk (2012) bahwa vibrasi *stretching* S=O gugus asam sulfonat pada daerah 1165-1150

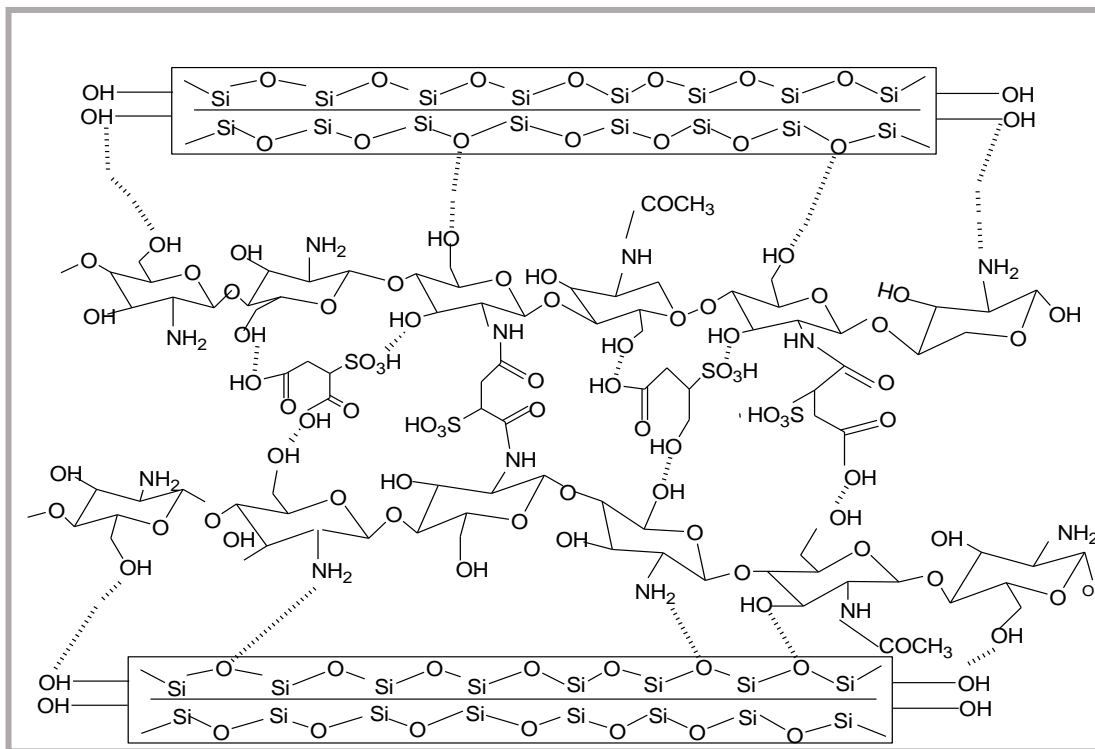
cm⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa telah terbentuk ikatan hidrogen antara matriks kitosan dengan asam sulfosuksinat (Kim dkk, 2004). Adanya penambahan asam sulfosuksinat terlihat melebarnya puncak serapan pada daerah 1600-1660 cm⁻¹. Pelebaran ini terjadi karena *overlappingnya* antara ikatan –N=C- (hasil reaksi antara gugus amina dari kitosan dengan gugus karbonil dari asam sulfosuksinat) dengan gugus amida I dari rantai kitosan (Matius dan Atmaja, 2015).

Tabel 4.4 Analisis gugus fungsi membran komposit CS/Nanomontmorillonit/SSA

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				
	CS	CS/Nano MMT 3%/SSA	CS/Nano MMT 5%/SSA	CS/Nano MMT 10%/SSA	CS/Nano MMT 15%/SSA
<i>Stretching</i> -OH	3448,84	3446,56	3446,41	3442,34	3441,41
<i>Stretching</i> -CH ₂	-	2922,25	2922,25	2922,25	2922,25
<i>Stretching</i> -CH ₂	2887,53	2883,68	2881,72	2880,24	2877,89
Amida I	1647,26	1643,41	1642,48	1641,37	1640,26
Amida II	1599,04	1545,03	1540,16	1539,25	1537,14
<i>stretching</i> Si-O-Si	-	1078,24	1076,32	1078,24	1078,24
C-C sakarida	-	900,79	900,79	900,79	902,72
Si-O-Al	-	561,3	561,3	557,45	557,45
<i>stretching</i> Si-O	-	472,58	472,58	470,65	482,22
<i>Stretching</i> S=O	1151,54	1153,47	1151,54	1151,54	1151,54

Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR dan kajian literatur (Caetano dkk, 2013; Dastimoghadam dkk, 2010; Wang dkk, 2005) maka dapat dilakukan prediksi struktur interaksi yang terjadi antara matriks kitosan, *filler* nanomontmorillonit dan asam sulfosuksinat yang dapat membentuk membran kompleks yang ditunjukkan pada Gambar 4.14. Kitosan sebagai matriks membran berinteraksi dengan molekul asam

sulfosuksinat melalui interaksi elektrostatis antara atom oksigen dari asam sulfosuksinat dengan gugus -NH_2 dan -OH dari kitosan (Caetano dkk, 2013).



Gambar 4.14 Struktur membran komposit kitosan/nanomontmorillonit/asam sulfosuksinat

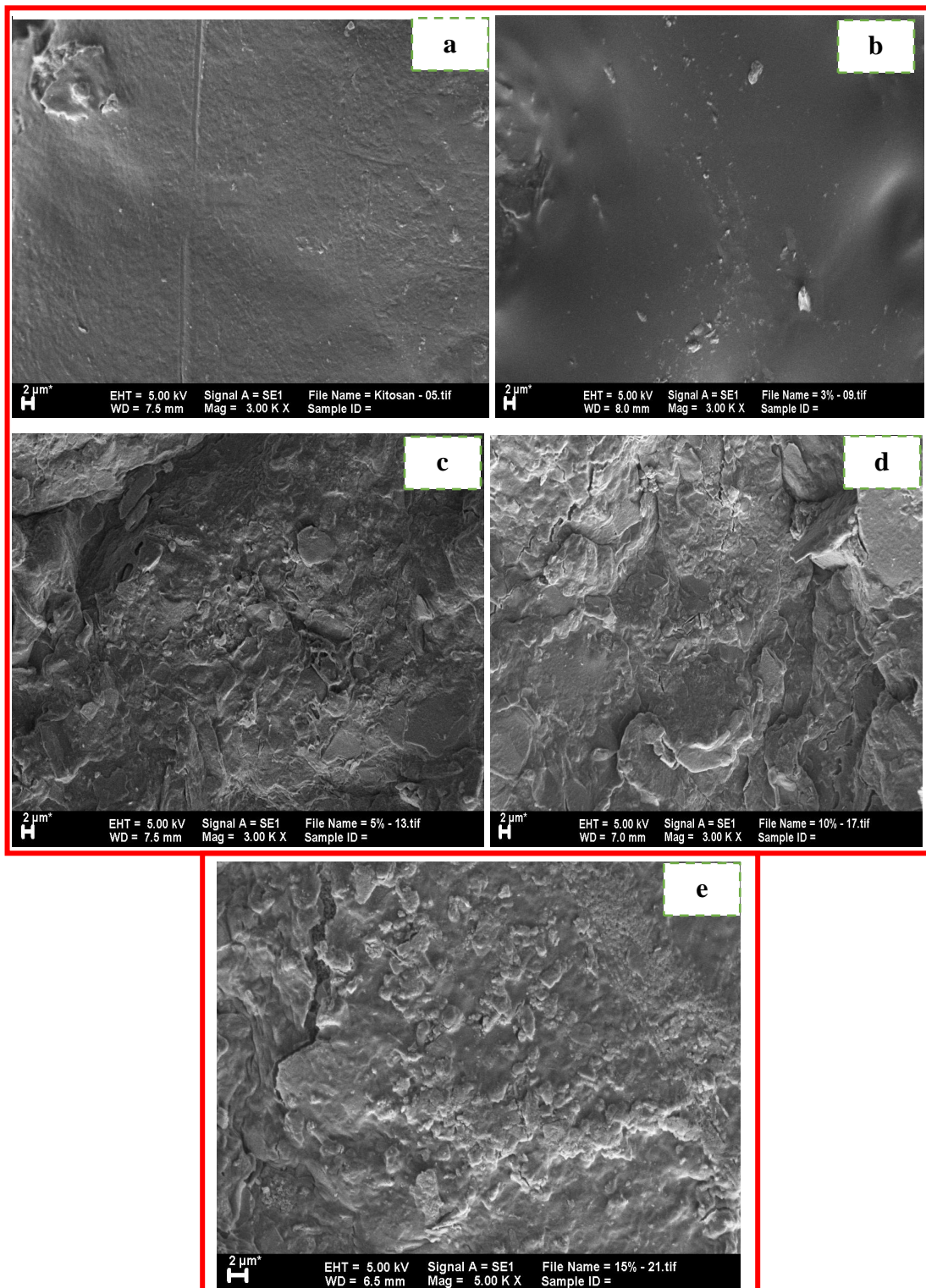
4.4.2 Analisa Morfologi Permukaan Membran Menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Analisa menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan membran. Gambar 4.15 memberikan informasi morfologi membran komposit CS, CS/NanoMMT 3%/SSA, CS/NanoMMT 5%/SSA, CS/NanoMMT 10%/SSA dan CS/NanoMMT 15%/SSA. Morfologi yang teramati merupakan satu atau beberapa bagian membran yang diambil secara acak dengan perbesaran 3000 kali sampai 10.000 kali. Adapun hasil analisis SEM membran CS pada Gambar 4.15 (a) memperlihatkan morfologi membran yang merata dan ini menunjukkan membran

masih dalam keadaan khas dari kitosan yang halus tanpa adanya pengaruh penambahan *filler*.

Gambar 4.15 (b) dan Gambar 4.15 (c) adalah membran CS/NanoMMT/SSA dengan konsentrasi nanomontmorillonit 3% dan 5% morfologi yang dihasilkan mulai terjadi perubahan pada permukaan membran. Permukaan membran tampak sedikit kasar dan memiliki bercak dan parikel *filler* terdistribusi merata. Hal ini disebabkan oleh sedikitnya konsentrasi *filler* nanomontmorillonit yang dimasukan dalam matriks kitosan sehingga pada proses pengadukan larutan membran tercampur secara merata dan menyebabkan interkelasi antara matriks dan *filler* cukup tinggi. Interkelasi adalah penyisipan *filler* kedalam matriks pada suatu membran (Permana dkk, 2015).

Adapun indikasi lain yang mempengaruhi adalah penambahan asam sulfosuksinat sebagai agen pengikat silang. Meenaksi dkk (2012) melaporkan bahwa adanya penambahan asam sulfosuksinat dalam matriks polimer menyebabkan morfologi permukaan membran menjadi halus dan seragam karena proses ikat silang yang dapat meningkatkan kompatibilitas, kekuatan mekanik dari membran dan fase antarmuka yang stabil sehingga dapat menurunkan permeabilitas metanol. Pada Gambar 4.15 (c) dan Gambar 4.15 (d) morfologi yang dihasilkan terlihat permukaan kasar, ukuran pori kurang seragam dan tidak terdistribusi merata. Konsentrasi penambahan *filler* nanomontmorillonit yang cukup banyak menyebabkan adanya ketidakseragaman distribusi *filler* dalam matriks, akibat lanjutnya proses pengadukan larutan membran tidak tercampur dengan baik dan interkelasi antara matriks dan *filler* terjadi namun dengan efisiensi yang rendah.

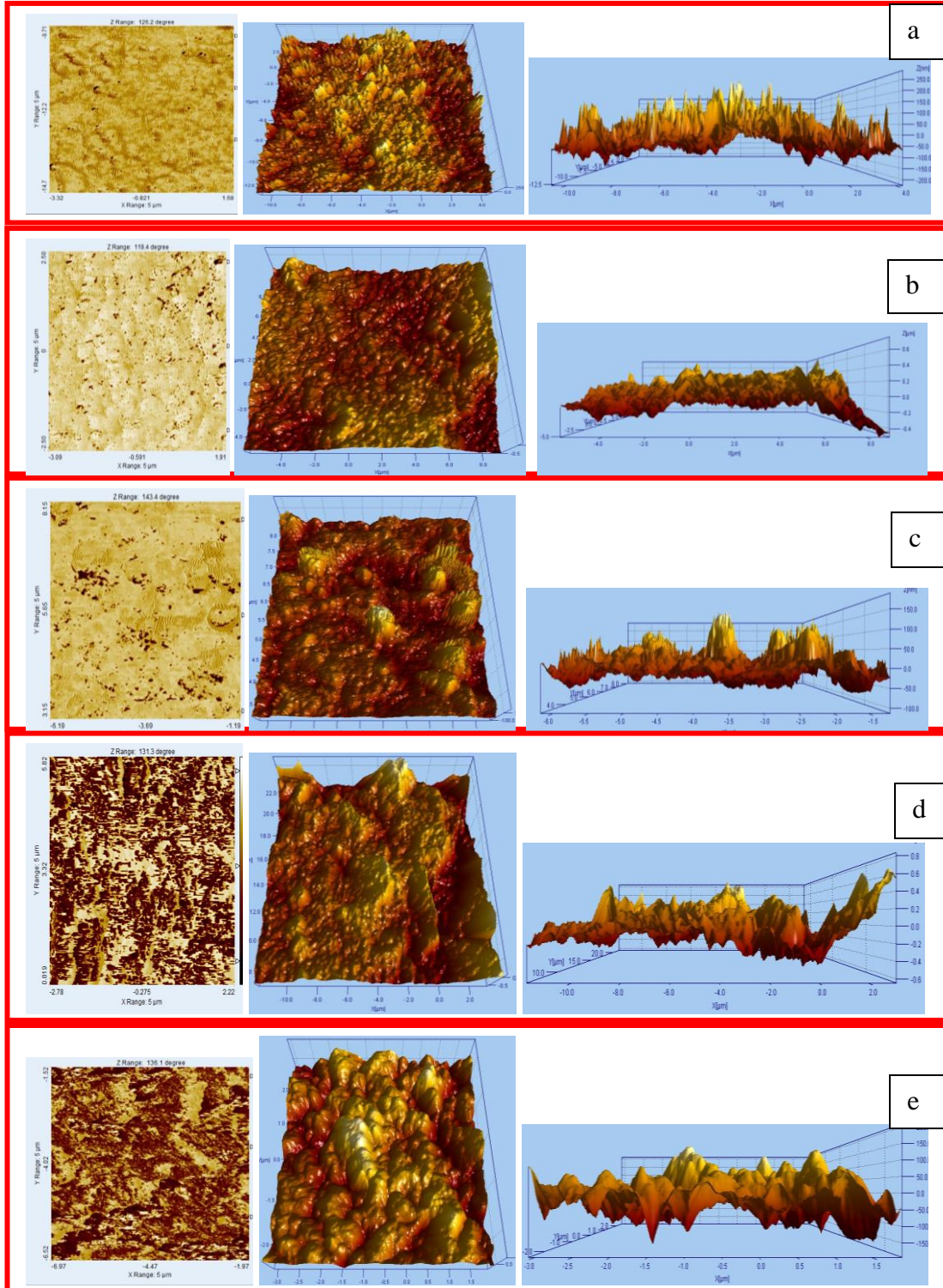


Gambar 4.15 Micrograf SEM permukaan membran (a) CS (b) Cs/NanoMMT 3%/SSA (c) Cs/NanoMMT 5%/SSA (d) Cs/NanoMMT 10%/SSA dan (e) Cs/NanoMMT 15%/SSA

4.4.3 Analisa Topografi Membran Komposit Menggunakan *Atomic Force Microscopy* (AFM)

Analisa AFM dipakai untuk mengetahui topografi membran pada penampakan dua dimensi (2D) dan tiga dimensi (3D). Analisa AFM menggunakan *tip non contact mode* dalam medium udara yang menghasilkan resolusi rendah tetapi tidak merusak sampel (Purwanto dkk, 2015). Tabel 4.5 memberikan informasi mengenai topografi membran CS dan CS/Nanomontmorillonit (3, 5, 10, 15%)/SSA.

Hasil micrograf topografi pada Gambar 4.16 (a) terlihat permukaan membran kitosan masih halus dibandingkan dengan penampakan permukaan membran pada Gambar 4.16 (b), (c), (d) dan (e) dimana permukaan membran terlihat kasar dan memiliki daerah permukaan semakin gelap dikarenakan pengaruh penambahan konsentrasi *filler* (Xiangfeng dkk, 2005). Gambar 4.16 (a) juga menunjukkan membran masih dalam keadaan khas kitosan murni dengan puncak-puncak tajam tanpa adanya pengaruh penambahan *filler*. Gambar 4.16 (b), (c), (d) dan (e) hasil micrograf topografi menunjukkan ada perubahan pada permukaan membran terlihat puncak-puncak yang semakin lebih lebar dan memiliki lembah-lembah yang dalam dari pada membran kitosan murni, hal ini disebabkan pengaruh bertambahnya komposisi *filler* nanomontmorillonit kedalam matriks kitosan. Perubahan topografi pada permukaan membran akibat adanya interaksi elektrostatis yang lebih banyak antara matriks kitosan dengan *filler* nanomontmorillonit (gugus $-NH_2$ dan $-OH$) (Tohidian dkk, 2013).

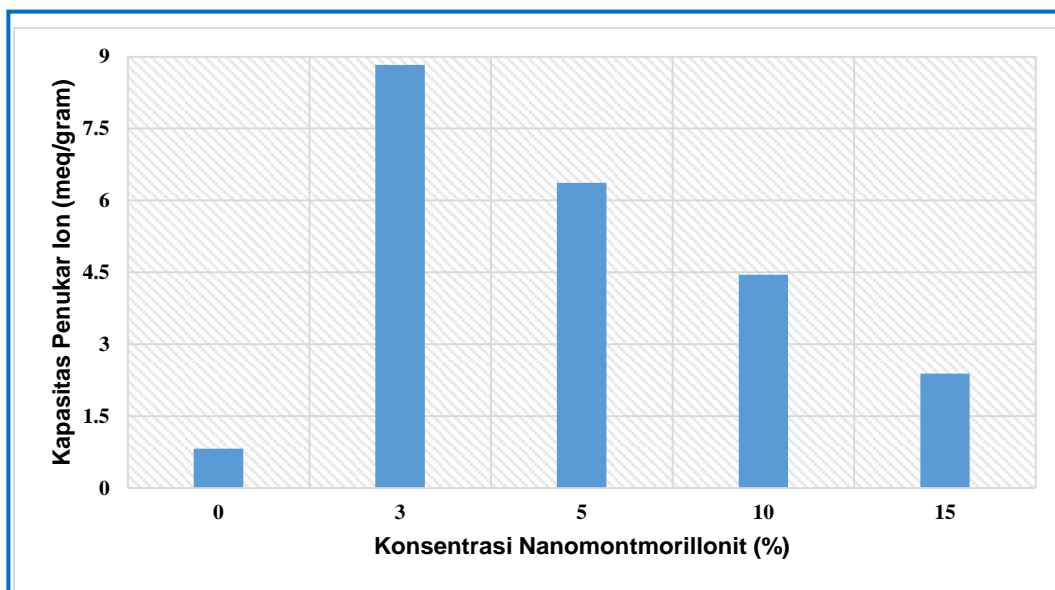


Gambar 4.16 Micrograf AFM permukaan membran (a) CS (b) Cs/NanoMMT 3%/SSA (c) Cs/NanoMMT 5%/SSA (d) Cs/NanoMMT 10%/SSA dan (e) Cs/NanoMMT 15%/SSA

4.4.4 Analisa Kapasitas Penukar Ion (KPI)

Membran kitosan memiliki kapasitas penukar ion yang rendah yakni sebesar 0,59 meq/gram (Smitha dkk, 2005). Kitosan memiliki gugus $-NH_2$ yang akan terprotonisasi dalam air menjadi ion NH_3^+ . Banyaknya ion NH_3^+ dipengaruhi oleh kemampuan kitosan dalam mengikat proton (H^+). Adanya gugus SiO_2 dalam kitosan akan dapat meningkatkan kapasitas penukar ionnya karena SiO_2 akan terionisasi membentuk ion Si_4^+ (Tohidian dkk, 2013).

Berdasarkan analisis yang telah dilakukan adanya penambahan *filler* nanomontmorillonit dalam membran kitosan secara signifikan dapat berpengaruh pada nilai kapaitas penukar ion (Lampiran G). Penambahan nanomontmorillonit 3% dapat meningkatkan kapasitas penukar ion membran kitosan menjadi 8,83 meq/gram. Jika konsentrasi nanomontmorillonit ditingkatkan sampai 15% cenderung akan menurunkan kapasitas penukar ion membran kitosan hingga 2,39 meq/gram seperti yang ditunjukkan yang terlihat pada Gambar 4.17. Jumlah SiO_2 yang terlalu banyak dalam kitosan akan memicu terbentuknya asam silikat yang akan mengganggu terjadinya pertukaran proton pada membran. Selain itu juga konsentrasi nanomontmorillonit yang terlalu tinggi juga cenderung memicu terjadinya aglomerasi partikel dalam larutan polimer sehingga akan mengurangi daya serap membran terhadap air (Smitha dkk, 2003). Aglomerasi partikel merupakan suatu proses penggumpalan dari partikel-partikel yang kecil atau halus menjadi yang besar atau kasar (Purwanto dkk, 2015). Dilihat dari nilai kapasitas penukar ion membran kitosan/nanomontmorillonit 3%/asam sulfosuksinat memiliki potensi yang sangat baik sebagai membran elektrolit dalam sistem sel bahan bakar.



Gambar 4.17 Hasil uji kapasitas penukar ion

4.4.5 Analisa Permeabilitas Metanol

Analisa kinerja membran merupakan parameter penting untuk pengaplikasian membran sel bahan bakar khususnya *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC). Salah satu parameter uji kinerja membran adalah permeabilitas metanol. Pada penelitian ini penentuan nilai permeabilitas metanol dilakukan dengan metode densitas menggunakan piknometer (Permana dkk, 2015). Perhitungan didasarkan pada konsentrasi metanol yang dilewatkan melalui membran dan dihitung berkurangnya nilai densitas air akibat adanya molekul metanol. Terlihat bahwa membran kitosan murni (0% Nanomontmorillonit) memiliki nilai permeabilitas metanol tertinggi dengan penambahan *filler* nanomontmorillonit nilai permeabilitas ini menurun. Penurunan terjauh adalah pada penambahan 3% nanomontmorillonit. Pada penambahan 5, 10 dan 15% nanomontmorillonit mengalami kenaikan permeabilitas lagi. Tabel 4.5 memperlihatkan nilai permeabilitas metanol pada masing membran (Lampiran H).

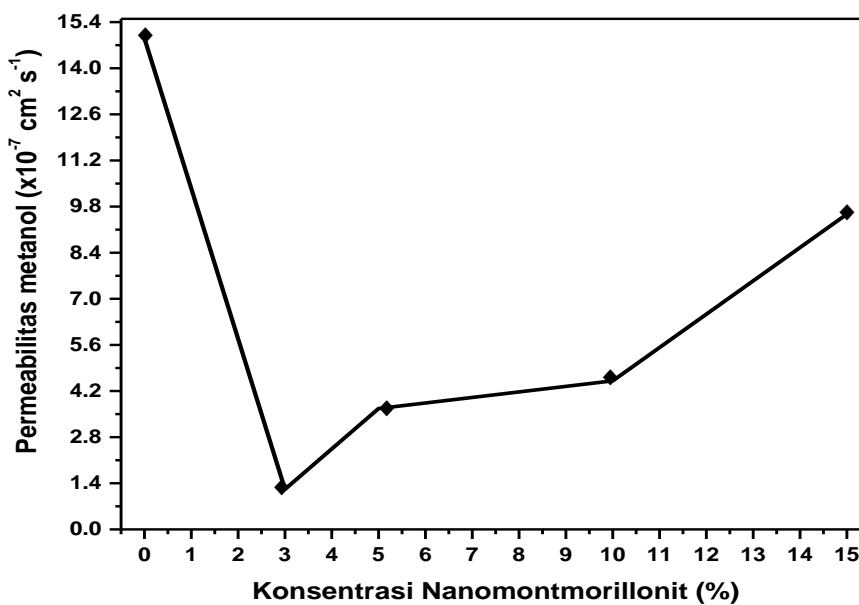
Tabel 4.5 Permeabilitas metanol membran CS dan membran komposit CS/NanoMMT (3, 5, 10, 15%)/SSA.

Membran	A (cm ²)	L (cm)	P (cm ² /s)
CS	3,14	0,014	1,4905 x 10 ⁻⁶
CS/NanoMMT 3%/SSA	3,14	0,015	1,2229 x 10 ⁻⁷
CS/NanoMMT 5%/SSA	3,14	0,015	3,6688 x 10 ⁻⁷
CS/NanoMMT 10%/SSA	3,14	0,016	4,5057 x 10 ⁻⁷
CS/NanoMMT 15%/SSA	3,14	0,016	9,5732 x 10 ⁻⁷

Pada Gambar 4.18 yang merupakan ungkapan grafik Tabel 4.5 menunjukkan bahwa permeabilitas metanol meningkat dengan meningkatnya komposisi nanomontmorillonit seperti yang dilaporkan oleh Li dkk (2006) nanosilika mempengaruhi matriks polimer kitosan sehingga dapat mengurangi metanol *crossover* yang ditandai dengan menurunnya nilai permeabilitas metanol berdasarkan komposisi nanosilika dalam matriks kitosan. Penambahan nanomontmorillonit sebagai *filler* kedalam matriks kitosan mampu mencegah perpindahan metanol melalui membran. Fenomena ini menunjukkan metanol hanya diserap pada permukaan membran dan tidak menembus atau melewati membran (Smitha dkk, 2005).

Pada komposisi nanomontmorillonit 3% menunjukkan nilai permeabilitas metanol rendah namun mengalami peningkatan jika terjadi penambahan komposisi. Hal ini disebabkan adanya pembentukan pori-pori agregat. Pori-pori ini berkontribusi dalam meningkatkan permeabilitas metanol, karena perpindahan massa (metanol) dapat terjadi melalui agregat berpori (Setiawan dkk, 2015). Permeabilitas didefinisikan kemampuan membran bertindak sebagai permeabel, dapat dilalui cairan atau gas secara difusi. Hal ini lebih lanjut tergantung pada volume pori dalam membran. Ada dua jenis pori-pori pada membran polimer yaitu jaringan pori atau cluster ionik dan pori-pori agregat. Jaringan pori adalah rongga kecil antara rantai polimer yang bertanggung jawab untuk proton konduksi. sedangkan pori-pori agregat adalah rongga besar yang mengelilingi agregat polimer yang membolehkan periode

transportasi metanol (Tripathi dkk, 2011). Perpindahan proton terjadi melalui kedua jenis pori tersebut dan transportasi massa (metanol, air, dan gas) terjadi hanya melalui agregat berpori (Tripathi dkk, 2011). Dari proses pembentukan/terjadinya agregat berpori, untuk menjelaskan kenapa penambahan *filler* meningkatkan permeabilitas metanol dibandingkan dengan penambahan *filler* yang lebih sedikit, Namun permeabilitas metanol dari membran kitosan murni memiliki nilai yang lebih tinggi.



Gambar 4.18 Kurva hubungan antara konsentrasi nanomontmorillonit dan permeabilitas metanol

4.4.6 Analisa Konduktivitas Proton

Pengujian konduktivitas proton terhadap membran diperlukan untuk mengukur kemampuannya dalam menghantarkan proton. Pengukuran konduktivitas proton dilakukan menggunakan metode *complex impedance* dimana membran ditempatkan diantara dua plat yang bertindak sebagai elektroda (anoda dan katoda) (Smitha dkk, 2003). Setiap membran perlu dibuat dalam keadaan terhidrat sebelum pengukuran (Permana dkk, 2015). Kitosan merupakan salah satu material polimer konduktif

karena adanya gugus aktif bermuatan yang dapat menghantarkan proton. Pada keadaan terhidrat molekul air akan bertindak sebagai sumber proton saat pengukuran konduktivitas.

Tabel 4.6 menunjukkan konduktivitas proton masing-masing membran pada berbagai suhu dan hasil perhitungan dapat dilihat pada lampiran F . Berdasarkan data yang diperoleh semua membran mengalami peningkatan konduktivitas proton seiring dengan meningkatnya suhu.

Tabel 4.6 Konduktivitas proton membran CS dan membran komposit CS/NanoMMT (3, 5, 10, 15%)/SSA

Membran	Konduktivitas Proton ($\times 10^{-3}$ S/cm)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
CS	1,08	2,32	3,87	-
CS/NanoMMT 3%/SSA	1,81	6,05	8,83	9,47
CS/NanoMMT 5%/SSA	1,58	5,03	8,31	9,29
CS/NanoMMT 10%/SSA	1,26	3,41	5,27	7,12
CS/NanoMMT 15%/SSA	1,03	2,29	5,28	5,90

Kenaikan konduktivitas proton mengindikasikan adanya pengaruh penambahan asam sulfoksuksinat. Peningkatan konduktivitas proton disebabkan karena adanya gugus sulfonat ($-\text{SO}_3$) yang bertindak sebagai gugus aktif dalam pergerakan proton sehingga akan membentuk jalur yang mudah untuk migrasi proton melalui membran (Dastimogdham dkk, 2010). Ikatan hidrogen dapat terbentuk antara gugus $-\text{OH}$ dari asam sulfoksuksinat dengan gugus amina ($-\text{NH}_2$) dari kitosan dan ikatan ini menyebabkan terjadinya interaksi yang kuat antara membran dengan molekul air. Oleh karena sifat CS dan SSA sama-sama hidrofilik maka transpor elektron dapat berlangsung lebih cepat (Dastimogdham dkk, 2010).

Pengaruh penambahan konsentrasi nanomontmorillonit pada membran terhadap nilai konduktivitas proton yang ditunjukkan pada Gambar 4.20. Pada penelitian ini

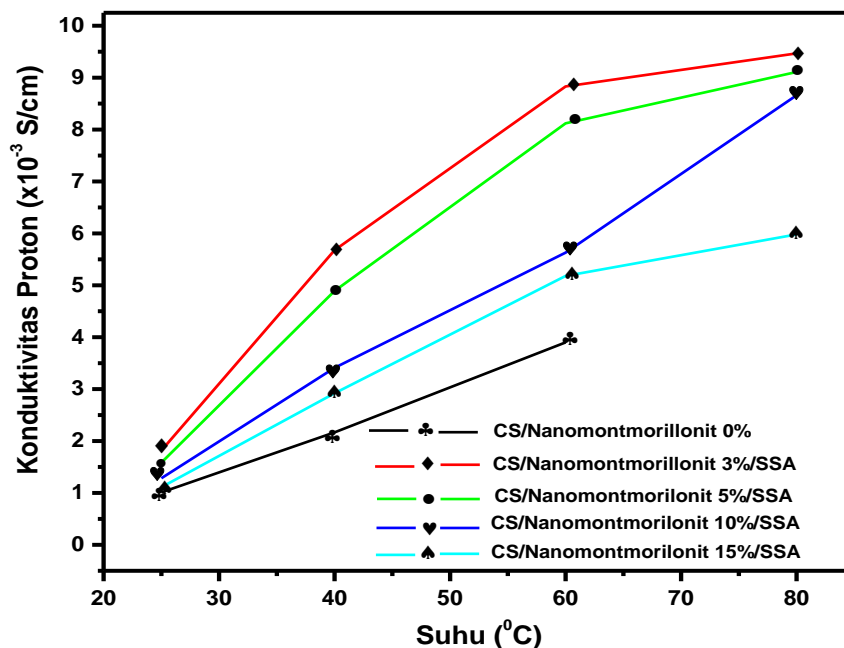
diperoleh nilai konduktivitas proton tertinggi pada membran CS/Nanomontmorillonit 3%/SSA sedangkan membran CS dan CS/Nanomontmorillonit (5, 10, 15%)/SSA memiliki nilai yang lebih rendah. Menurut Wardhani dan Atmaja (2015) nilai konduktivitas proton berhubungan dengan daya serap air pada membran. Semakin besar daya serap air pada membran maka konduktivitas proton semakin tinggi. Hal ini disebabkan jumlah air yang digunakan untuk menghantarkan proton semakin meningkat dalam membran. Dilihat dari daya serapnya, jumlah air mengalami penurunan seiring meningkatnya komposisi CTAB (senyawa untuk memperkecil ukuran partikel) sehingga nilai konduktivitas proton mengalami penurunan (Wardhani dan Atmaja, 2015).

Pada penelitian ini juga dibahas mengenai pengaruh suhu operasi terhadap konduktivitas proton membran CS dan membran komposit CS/Nanomontmorillonit (3, 5, 10, 15%)/SSA. Gambar 4.19 memperlihatkan grafik pengaruh kenaikan suhu operasi terhadap konduktivitas proton masing-masing membran. Terlihat bahwa konduktivitas proton mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya suhu operasi pada semua jenis membran. Peningkatan konduktivitas proton seiring meningkatnya suhu disebabkan oleh reaksi elektrokimia berlangsung lebih cepat, meningkatkan produksi air dan proses dehidrasi menjadi lebih baik maka akan menurunkan resistansi membran. Pada suhu tinggi membran akan rentan mengalami dehidrasi atau kehilangan molekul air sehingga akan menurunkan konduktivitas proton (Purwanto dkk, 2015).

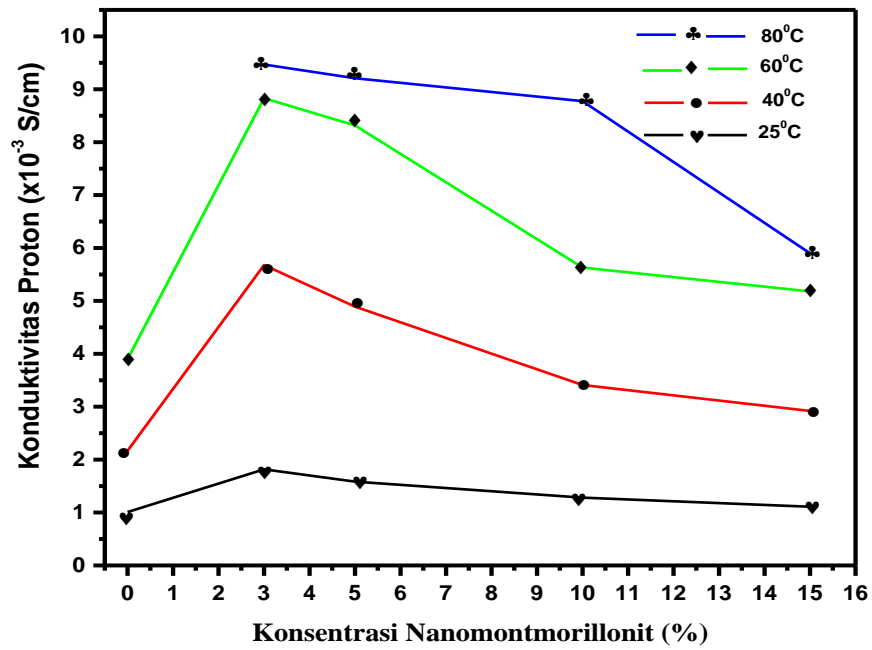
Pada penelitian ini membran komposit Cs/NanoMMT/SSA mampu bertahan pada suhu 80 °C dengan komposisi terbaik pada membran CS/NanoMMT 3%/SSA yang memiliki konduktivitas proton tertinggi dibandingkan membran komposit yang lain. Hal ini disebabkan penambahan *filler* nanomontmorillonit kedalam matriks kitosan sehingga dapat meningkatkan stabilitas termal dari membran. Adapun juga pengaruh penambahan asam sulfosuksinat yang dapat mengikat dan mempertahankan molekul air dalam sistem membran yang membuat membran komposit ini tidak mudah kehilangan kelembapan pada suhu tinggi.

Nilai konduktivitas tertinggi yang diperoleh pada penelitian ini adalah membran komposit CS/Nanomontmorillonit 3%/SSA dengan nilai sebesar $9,47 \times 10^{-3}$ S/cm pada suhu 80°C . Nilai Konduktivitas proton pada membran dengan *filler* montmorillonit berukuran nano lebih tinggi dibandingkan *filler* montmorillonit berukuran mikro yang dilakukan pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Matius dan Atmaja (2015).

Berdasarkan hasil yang diperoleh terlihat korelasi antara nilai konduktivitas proton dan permeabilitas metanol pada membran komposit CS/NanoMMT/SSA. Penambahan asam sulfosuksinat pada membran dapat meningkatkan kompatibilitas antarmuka kitosan dan nanomontmorillonit. Hal ini ditunjukkan dari hasil nilai konduktivitas proton yang tinggi dan permeabilitas metanol yang rendah pada membran yang sama yakni membran komposit CS/Nanomontmorillonit 3%/SSA.



Gambar 4.19 Kurva pengaruh suhu terhadap konduktivitas proton pada berbagai konsentrasi nanomontmorillonit



Gambar 4.20 Kurva pengaruh konsentrasi terhadap konduktivitas proton pada berbagai variasi suhu

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Proses produksi partikel montmorillonit berukuran mikro menjadi nano berhasil dilakukan dengan metode kopresipitasi. Partikel yang diperoleh pada sampel III memiliki distribusi ukuran rata-rata sebesar 157,823 nm dan ukuran kristal rata-rata 22,314 nm dari ukuran sampel I yaitu montmorillonit murni dengan ukuran partikel rata-rata 1210,596 nm dan ukuran kristal rata-rata 172,14 nm.
2. Variasi konsentrasi penambahan *filler* montmorillonit berukuran nano mempengaruhi kinerja membran.
3. Montmorillonit dengan ukuran partikel nano dan distribusi ukuran partikel yang baik dapat diaplikasikan sebagai *filler* membran komposit berbasis kitosan. Partikel montmorillonit berukuran nano yang ditambahkan pada matriks kitosan dengan konsentrasi 3% menunjukkan karakteristik paling baik sebagai membran elektrolit dilihat dari parameter permeabilitas metanol, kapasitas penukar ion dan konduktivitas proton. CS/NanoMMT 3%/SSA memiliki nilai permeabilitas metanol terendah yakni $1,2229 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Kapasitas penukar ion membran ini cukup tinggi yakni 8,83 meq/gram, lebih tinggi daripada membran berbahan polimer komersil yang sering digunakan berupa Nafion 117[®] 0,97 meq/gram (Smitha dkk, 2003). Konduktivitas proton terbaik pada membran komposit CS/NanoMMT 3%/SSA sebesar $9,47 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, masih dalam kategori membran elektrolit dengan konduktivitas proton rendah.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh kristalinitas terhadap sifat dan kinerja membran. Polisakarida dengan kandungan

amilosa lebih tinggi dapat digunakan sebagai agen pendispersi dalam proses presipitasi. Pengamatan terhadap ukuran sol yang terbentuk perlu dilakukan untuk mengetahui mekanisme polisakarida sebagai agen pendispersi dalam proses presipitasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad H, Kamarudin, SK, Hasran, UA, & Daud WR, (2010), "Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, hal. 2160–2175.
- Ariyanti D, (2013), "Peran Filler Abu layang Termodifikasi terhadap Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Fuel Cell". Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Bertuoli, PT, Piazza, D, Scienza, LC, Zattera, AJ, (2014), "Preparation and Characterization of Montmorillonit Modified with 3-Amino propyl troetoxy silane", *Applied Clay Science*, Vol.87, hal. 46-5.
- Bhat, SD, Sahu, AK, Jalajakshi, A, Sridhar, P, George, C & Shukla, AK, (2011), "PVA-SSA-HPA Mixed-Matrix-Membrane Electrolytes For DMFC", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, hal. 1403-1412.
- Bose S, Kuila T, Nguyen TXH, Kim N H, Laua K T, Lee J H, (2011), "Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges", *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, hal. 813–843.
- Caetano, CS, Caiado, M, Farinha, J, Fonseca, IM, Ramos, A M, Vital, J & Castanheiro, (2013), "Esterification of Free Acid Over Chitosan with Sulfonic Acid Group", *Chemical Engineering Journal*, 230, 567-572.
- Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U, (2001), "Fuel Cell: Fundamentals and Applications", *Department of Physics*, Technische Universität München, Garching, Germany.
- Chigwada, G, Wang, D, Jiang, D D & Wilkie CA, (2006), "Styrenic nanocomposites prepared using a novel biphenyl-containing modified clay", *Polym. Degrad, Stab*, Vol. 91, hal.755-762.
- Corning, D (2009), "The Concept of Coupling with Organofunctional Silanes", *Xiameter Silicones Simplified*.
- Cui, Z, Liu C, Lu T, Xing, W, (2007), "Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells, *J Power Sources*, Vol 167, hal.94–9.

- Cui, Z, Xing W, Liu C, Liao J, Zhang H, (2009), “Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct methanol fuel cell”, *J Power Sources*, Vol. 188, hal.24–9.
- Dewi, EL, (2008), “Produksi dan karakteristik nanokomposit membran tersulfonasi sebagai material polielektrolit”, *Jurnal nanosains & nanoteknologi*, Vol. 2, hal. 27-31.
- Permana, Dian, Muhammad Purwanto, La Ode Nur Ramadhan, and Lukman Atmaja (2015)” synthesis and characterization of chitosan/phosphotungstic acid - Montmorillonite modified by silane for DMFC membrane”, Department of Chemistry, Sepuluh Nopember Institute of Technology (ITS).
- Dastimoghadam, E, Hasani-Sadrabadi, M M, & Moaddel, H (2010), “Structural Modification of Chitosan Biopolymer as a Novel Polyelectrolyte Membrane For Green Power Generation”, *Polymer of Advanced Technologies*, 21, hal.726-734.
- Dunlap, M (1997), “Introduction to the Scanning Electron Microscope Theory, Practice & Procedures”, Facility for Advanced Instrumentation, U. C. Davis.
- Dupis, A, (2011),” Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Operated at Medium Temperatures: Material and Experimental Techniques”, *Progress in Materials Sciences*, Vol. 56, hal.289-327.
- Dutta PK, Dutta J, Tripathi VS, (2004), “Chitin and Chitosan: Chemistry, Properties, and Applications”, *Journal of Scientific and Industrial Research*, Vol. 63, hal. 20–31.
- Fatimah I, Wijaya k, Narsito, and Wang S, (2009), *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol.9, No.1, hal. 6-11.
- Fatimah I, Mudasir M, (2014), “Adsorpsi dan katalisis Menggunakan Material berbasis Clay”, Graha Ilmu, Yogyakarta, hal.38-42.
- Fu T, Cui Z, Zhong S, Shi Y, Zhao C, Zhang G, Shao K, Na H, Xing W, (2008), “Sulfonated poly (ether ether ketone)/clay–SO₃H hybrid proton exchange membranes for direct methanol fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol. 185, hal. 32–39.
- Gosalawit, R, Suwabun, C, Sergey, S, Suzana, P Nunes, (2008), “Sulfonated montmorillonite/sulfonated poly (ether-ether-ketone) (SMMT/SPEEK) nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs)”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 323, hal.337–346.

- Grumey, Julien Souquet, Renaud Perrin, Julien Cellier, Janick Bigarrén, Pierrick Buva, (2014), "Synthesis and fuel cell performance of phosphonated hybrid membranes for PEMFC applications", *Journal of Membrane Science*, Vol.466, hal. 200–210.
- Hasani,-Sadrabadi, M, M, Dashtimoghadam, E, Majedi F, S, Kabiri, K, Solati-Hashjin (2010), "Novel nanocomposit proton exchange membranes based in Nafion and AMPS-Modified montmorillonite for fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 190, hal.318–321.
- Hariharan, V dan Sivakumar, G, (2013), "Studies on synthesized nanosilica obtained from bagasse ash", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 5, hal. 1263-1266
- Hartanto, S, Sri H, Lin M, dan Latifah. (2007), "Pengaruh silika pada membran elektrolit berbasis polietar eter keton", *Jurnal Sains Material Indonesia* Vol. 8, hal. 205-208.
- Hong K. No, Samuel P. Meyers, (2002), "Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams", *Agrucultural and Food Chemistry*, Vol.37, hal. 580-583.
- Ibrahim, C, M, (2013), Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Kitosan- Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Proton Exchange Membrane Fuel Cell", Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Ismayana A (2014), Perancangan peoses co-composting dan nanoteknologi untuk penanganan limbah padat industri gula [disertasi], Bogor (ID): Insitut Pertanian Bogor.
- Ju, Kim, Deuk, Hae Young, Hwang, sam-bong Jung & Sang-Yong Nam (2012)," Sulfonated poly (arylene eter-sulfone)/ Laponite-SO₃H Composite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 18, hal. 556-562.
- Juhana, J, Ismail, AF, Matsuura, T, & Noordin, MMNA, (2013),"Stability of SPEEK-Triaminopyrimide Polymer Electrolite Membrane for DMFC Application", *Journal of Science Malaysia*, Vol. 42, hal. 1671-1677.
- Karthikeyan, G, Pius, A, Alaghumutu, G, (2005), "Flouride Asorption studies of montmorillonite clay", *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 12, hal. 263-272.

- Kerres J, Zhang W, Cui W, (2009), “Membranes Composit Selulosa with Dinonilnaftalenasulfonet Acid Proton Carier II”, Sulfinated/sulfonated poly (ether, sulfone) PSUU and its crosslinking”, *Journal of Polymer Science*, Vol. 36, hal. 1441–8.
- Kumar, S, Niagam, N, Ghosh, T, Dutta, Pk, An L, Shi, TF, (2010),” Preparation, Characterization and Optical Properties of a Novel Azo-Based Chitosan Biopolymer”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.120, hal. 361-370.
- Kim T K, Kang M, Choi Y S, Kim H K, Lee W, Chang H, Seung D, (2007), “Preparation of Nafion-sulfonated clay nanocomposite membrane for direct methanol fuel cells via a film coating process”, *J. Power Sources* 165, 1–8.
- Lew, K, (2009), “Essential Chemistry: Acids and Bases”, *Chelsea House Publishers*, Newyork, ISBN 978–0–7910–9783–0.
- Li YS, Zhao TS & Yang WW, (2010), “Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, hal. 656-665.
- Lufrano. F, V Baglio, P Staiti, V Antonucci, AS Arico, (2013), “Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Vol. 243, hal. 519-534
- Ma, J, and S Yogeshwar, (2013), “ A review chitosan biopolymer for fuel cell applications”, *Carbohydrat Polymer*, Vol. 92(2), hal. 955–975.
- Mahdi, MHS, Erfan, D, Fatemeh, SM, Kabiri, K, Mehran, SH & Hamayoun, M, (2010), ”Nafiom Nanocomposite Proton Exchanged Membranes Based On Nafion and AMPS-Modified Montmorillonit for Fuell Cell Application”, *Journal of Membranes Sciences*, Vol. 356, hal. 286-293.
- Majeti, NV, Kumar, R, (2000),” A Review Chitin and Chitosan Application”, *Reactive & Functional Polymers*, Vol.46, hal.1-27.
- Malvern, (2012), *A Basic Guide to Particle Characterization*, Worcestershire (UK): Malvern intruments limited.
- Mallick, Ranjan K, Shashikant B, Thombre, Naveen K, Shrivastava, (2016),”Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 56, hal. 51–74

- S Meenakshi, S D Bhat, A K Sahu, P Sridhar, S Pitchumani, A K Shukla, (2012), "Chitosan-polyvinyl alcohol-sulfonated polyethersulfone mixed-matrix membranes as methanol-barrier electrolytes for DMFCs", *Journal of applied polimer science*, vol.124 (S1), hal. E73-E82.
- Mikhailenko, SD, Gao, Y, Robertson, GP, Guiver, MD, Jian, X and Kaliaguine, D, (2005), "Proton Exchange Membranes Based sulfonated Poly (phthalazinone Ether Ketone)/ Aminated Polymer Blends", *Solid State Ionics*, Vol. 176, hal. 409-415.
- Mukoma P, JoosteB R, Vosloo HCM, (2004), "A Comparison Of Metanol Permeability in Chitosan and Nafion 117 Membranes at High to Medium Metanol Concentrations", *Journal of Membranes Sciences*, Vol. 243, hal. 293-299.
- Music S, Filipovic-Vincenkovic N, Sekovanic L, (2011), "Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28(1), hal. 89-94.
- Nawawi MA, Mastuli MS, halim NHA, Abidin NAZ, (2013), "Synthesis of alumina nanoparticles using agarose template", *IJEIT*, Vol. 3(1): hal. 337-340.
- Nidhin M, Indumathy R, Sheeram KJ, Nair BU, (2008), "Synthesis of iron oxide nanoparticles of narrow size distribution on polysaccharide template", *Bull mater Sci*, Vol. 31(1), hal. 93-96.
- Oktaviyanti, E, P, (2013), "Sifat Permeabilitas Metanol pada Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)", Skripsi. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Olad, A, (2011), "Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites", *Intech Open Science*, ISBN: 9, 978-953.
- Parades, J,I, Martinez-Alonso, A dan Tascon, J,M,D, (2003), "Application of Scanning Tunneling and Atomic Force Microscopies to The Characterization of Microporous and Mesoporous Materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 65, hal. 93-126.
- Pavia, 2001, *Introduction to Spectroscopy*, Fourth Edition, Bellingham Washington.
- Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M, (2010), "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.35: hal. 9349 – 9384.

- Permana Dian, Muhammad Purwanto, La Ode Ahmad Nur Ramadhan, and Lukman Atmaja(2015)” synthesis and characterization of chitosan/phosphotungstic acid Montmorillonite modified by silane for DMFC membrane”, *Indones. J. Chem.*, 2015, Vol.15 (3), hal. 218 – 225.
- Pillai, CKS, Paul W, Sharma CP, (2009),”Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility, and Fiber Formation”, *Progress in Polymer Science*, Vol.34, hal. 641-678.
- Pramono E, Prabowo PSA, Purnawan C, Wulansari J, (2012),”Pembuatan dan karakterisasi kitosan vanilin sebagai membran polimer elektrolit”, *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, Vol. 8(1), hal. 73-81.
- Pranee L, Khannitha N, Srichalai K, Sarintom L, (2012),” Influence of Chitosan Characteristics on the properties of biopolymeric Chitosan-Montmorillonit” *Progress in Natural Science: Material International*, Vol.22, hal. 502-508.
- Purwanto, M, (2013), “Perilaku Interaksi Filler Hidrofobik dengan Matriks Hidrofilik pada Komposit Kitosan/Abu Batu Bara Termodifikasi. Thesis. Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- M Purwanto, Lukman Atmaja, Mohamad AM, Salleh, Juhana J, AF Ismail, Mardi S, Nurul W, (2015), “Biopolymer-based electrolyte membranes from chitosan incorporated with montmorillonite-crosslinked GPTMS for direct methanol fuel cells”, *RSC Advances*, vol.6(3), hal. 2314-2322.
- Radenahmada Nikdalila, Ahmed, Pg Iskandar Petraa, Seikh MH Rahmanb, Sten-G Erikssonb, Abul K Azad, (2016),” Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells – A state-of-the-art review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.57, hal.1347–1358.
- Rahmatulloh, A, (2013), “Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktifitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu layang Termodifikasi”, Thesis, Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Ramimogadham D, Hussein MZB, Taufiq-Yap YH, (2013),”Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles using rice as soft biotemplate”, *Chemistry Central Journal*, Vol.7 (136), hal.1-10.
- Ratih KW, (2015) “Pengaruh Penambahan Surfaktan Kationik pada Filler Terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit Kitosan/Montmorillonit termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC”, Thesis, Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

- Remirez, Salgado J, (2007),” Study Basic of Biopolymer as Proton Membrane for Fuel Cell Systems”, *Electrichimice Acta*, Vol.52, hal. 3766-3778.
- Sastrohamidjojo, H, (1992),”Spektroskopi Inframerah”, Liberty, Yogyakarta
- Shahi, V K, Bimsi vv & Nagarale, RK, (2005),” Phosponic Acid Functionalized Aminopropyl Trietoxysilane-PVA Nanocomposite Material: Organic-Inorganic Hybrid Proton Exchange Membranes in Aqueous Media”, *Journal Material Chemistry*, Vol.15, hal. 4823-31.
- Sharaf, OZ Orhan, MF, (2014),” An Overview of Fuel Cell: Fundamental and Application”, *Renewable and Sustainable Energy Review*, Vol. 32, hal. 810-853.
- Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR, (2007), *Principles of instrumental analysis* [Chapter 18]. 6th ed. Belmont (CA): Thumson Brooks/Cole: xv, 1039.
- Soontrapa, C. & Chen, Y, (2009), “Optimization approach in variable-charge potential for metal/metal oxide systems”, *Comput. Mater. Sci.* vol.**46**, hal. 887–892.
- Suharni, Sri, (2015)” Pengaruh Asam Phospotungstat Terhadap Membran Komposit Kitosan-Montmorillonit Termodifikasi Silan”, Tesis, Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- W.K Setiawan, Nastiti S Indrasti, Suprihatin, (2015), ”Preparation of Nanosilica from Boiler Ash by Co-Precipitation Method as Additive for Electrolyte Membrane Based Chitosan”, *Journal of Polymer*, Vol. 52, hal. 1860-1877.
- W.K Setiawan, Nastiti S Indrasti, Suprihatin, (2015), “Synthesis and characterization of nanosilica from boiler ash with co-precipitation method”, *ICAIA*, pp.162-163.
- Spiegel, C.S, (2007), ”Designing & Building Fuel Cell”, *The McGraw-Hil Companies*, United States of America.
- Smitha, B, Sridhar, S, and Khan, A A, (2005), “Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes”, *Journal of Polymer*, Vol.41, hal.1859-1866.
- Smitha, B, Sridar, S, and Khan A A, (2003), “Synthesis and Characterization of proton conducting polymers membranes for fuel cell”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 225, hal. 63-76.

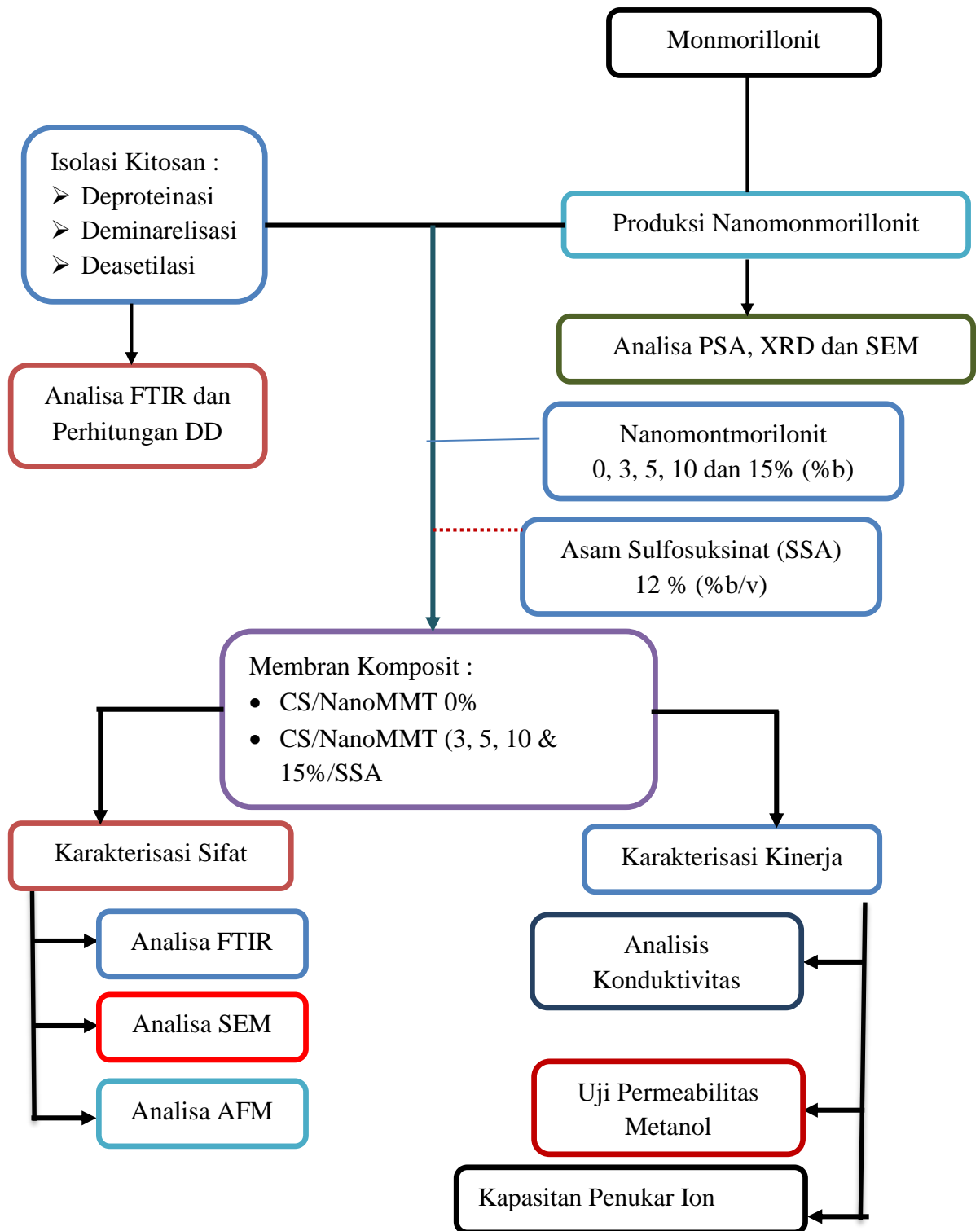
- Sonawane, S Chaudari, P Ghodke, S Ambade, S Gulung, S Mirikar, A Bane, A, (2008), "Combinaded Effect of Ultrasound and Nanoclay on Adsorption of Phenol, *Ultrasoncs Sonochemistry*, Vol.15, hal. 1033-1037.
- Song, H, Xin, SX, Jun, X, (2003), "*Inner-pore structure change of Huainan coal char particle during combustion*", Journal of Chemistry Industrial Engineering (China), Vol. 54, hal. 107–111
- Suka I W, Simanjuntak W, Dewi EL, (2010), "Pembuatan membran polimer elektrolit berbasis polistiren akrilonitril untuk aplikasi direct methanol fuel cell", *Jurnal Natur Indonesia*, Vol. 13(1), hal. 1-6
- Swaminathan, E, Dharmalingam, S, (2010) "Evaluation of Sulfonated Polystyrene Etylene Butylene Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites as Proton Exchange Membranes", *Int J Plast Technol*, Vol. 2, hal. 150-162.
- Thuadaij, N, Nuntiya A, (2008), "Preparation of nanosilica powder from rice husk ash by precipitation method", *Chiang Mai J, Sci*, 35(1):206-211
- Tripathi, BP, and Shahi, VK, (2011), *Prog. Polym.Sci*, Vol.36 (7), hal. 945–979
- Tohidian, M, Ghaffarian, S, R,Seyed Emadodin, Shakeri, Erfan Dashtimoghadam, Mahdi, M, Hasani, S, (2013), "Organically modified montmorillonite and chitosan–phosphotungstic acid complex nanocomposites as high performance membranes for fuel cell applications", *J Solid State Electrochem*, Vol.17, hal. 2123–2137.
- Vona, Ahmed Z, Bellitto S, Lenci A, Traversa E, Licoccia S, (2007), "SPAEEK-/GPTMS Composite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol–gel process", *Journal of Membran Science*, Vol. 296, hal. 156–61.
- Di Vona, ML, Ahmed, Z, Bellitto, S, Lenci, A, Traversa, E, and Licoccia, S, (2007), *J. Membr. Sci*, Vol. 296 (1-2), hal. 156–161.
- Wahyudi, A Amalia, D Sariman Rochani, S (2010)," Sintesis Nanopartikel Zeolit secara Top Down menggunakan *Plenetary Ball Mill* dan Ultrasonikator", *Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara*, Vol. 8, No. 1, hal. 32-36.
- Wardhani, RK, (2015),"Pengaruh Penambahan Surfaktan Kationik pada Filler terhadap Sifat dan Kinerja Membran Komposit Kitosan/Montmorillonit Termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC", Tesis, Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

- Wang, Y, Yang D, Zheng X, Jiaang Z and Li J, (2008), “Zeolite Beta-Filled Chitosan Membrane with Low Metanol Permeability for Direct Metanol Fuel Cell”, *Journal of Power Source*, Vol. 183, hal. 454-463.
- Wang Y, Jiang Z, Li H, Yang D, (2010), “Chitosan membranes filled by GPTMS-modified zeolite beta particles with low methanol permeability for DMFC”, *Chemical Engineering and Processing*, Vol.49, hal. 278–285.
- Wang, Y Chen, KS Mishler, J Cho, SC Adroher, XC, (2011),” A review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research”, *Applied Energy*, Vol.88, hal. 981-1007.
- Wu CM, Xu TW, Liu JS, (2006),”Charged Hybrid Membranes by Sol-Gel Approach; Present States and Future Perspectives In: Newman AM, editor, Focus on Solid states Chemistry, Charged Hybrid Membranes by Sol-Gel Approach; Present States and Future Perspectives, NY, USA: Nova Sciences Publishers Inc; pp. 1-44.
- Wu, H, Zheng, B, Zheng, X, Wang, J, Yuan, W, Jiang, Z, (2007),”Surface modified zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell” *Journal of Power Sources*, 173, 842-852.
- Yan a XH, Ruizhe Wu b, JB Xu a, Zhengtang Luo b, TS Zhao, (2016),” A monolayer graphene Nafion sandwich membrane for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources* 311, 188-194
- Yang C C, Lee Y J, Yang J M, (2009),”Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 188, hal. 30–37.
- Yan XH, Ruizhe Wu, JB Xu, Zhengtang Luo , TS Zhao, (2016), “A monolayer graphene Nafion sandwich membrane for directmethanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Vol.311, hal. 188-194
- Yang, C, C, (2011), “Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/montmorillonite/poly (styrene sulfonic acid) proton-conducting composite membranes for direct methanol fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.36, hal.4419-4431.
- Yang, Chun-Chen, Yan-Ting Lina, (2014), “Preparation of a novel composite membrane and PtRu/Hollow carbon sphere (HCS) anode catalyst for alkaline direct methanol fuel cell (ADMFC)”, *Energy Procedia*, vol.61, hal.1410– 1416.
- Zakaria, Z, SK Kamarudin, SN Timmiati, (2016), “Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview”, *Applied Energy*, Vol. 163, hal.334–342

Zulfikar, M Ali, Wahyuningrum D dan Berghuis NT, (2008),”Pengaruh konsentrasi kitosan terhadap sifat membran komposit kitosan-silika untuk sel bahan bakar”, Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII Bandung.

LAMPIRAN A

SKEMA PENELITIAN



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN B

PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan Larutan NaOH 3,5%

Pembuatan larutan NaOH 3,5% sebanyak 1000 mL dilakukan berdasarkan perhitungan sebagai berikut :

$$3,5 \% = \frac{3,5}{100}$$
$$\frac{3,5 \text{ gram}}{100 \text{ mL}} = \frac{x}{1000 \text{ mL}}$$
$$x = 35 \text{ gram}$$

Dengan demikian, padatan NaOH ditimbang sebanyak 35 gram dan dilarutkan dengan akua demineralisasi secukupnya. Selanjutnya, dimasukkan dalam labu ukur 1000 mL dan diencerkan sampai tanda batas.

2. Pembuatan Larutan NaOH 50%

Pembuatan larutan NaOH 50% sebanyak 500 mL dilakukan berdasarkan perhitungan sebagai berikut :

$$50 \% = \frac{50}{100}$$
$$\frac{50 \text{ gram}}{100 \text{ mL}} = \frac{x}{500 \text{ mL}}$$
$$x = 250 \text{ gram}$$

Dengan demikian, padatan NaOH ditimbang sebanyak 250 gram dan dilarutkan dengan akua demineralisasi secukupnya. Selanjutnya, dimasukkan dalam labu ukur 500 mL dan diencerkan sampai tanda batas.

3. Pembuatan Larutan NaOH 1 M

Ditimbang 4 gram padatan NaOH dengan neraca analitik, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan akua Demineralisasi sampai tanda batas dalam labu takar 100 mL.

4. Pembuatan Larutan HCl 1 M

Perhitungan molaritas dari HCl 37% dapat menggunakan rumus :

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$
$$M = \frac{1,19 \times 37 \times 10}{36,5} = 12,063 \text{ M}$$

Pembuatan larutan HCl 1 M sebanyak 1000 mL dilakukan berdasarkan perhitungan sebagai berikut :

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$
$$12,063 \text{ M} \cdot V_1 = 1 \text{ M} \cdot 1000 \text{ mL}$$
$$V_1 = 82,9 \text{ mL}$$

Dengan demikian, sebanyak 82,9 mL HCl 37% dimasukkan dalam labu ukur 1000 mL yang telah berisi dengan akua demineralisasi secukupnya dan diencerkan sampai tanda batas.

5. Pembuatan Larutan CH₃COOH 2%

Pembuatan larutan CH₃COOH 2% dari larutan CH₃COOH 100% sebanyak 500 mL dilakukan berdasarkan perhitungan sebagai berikut :

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$
$$100\% \cdot V_1 = 2\% \cdot 500 \text{ mL}$$
$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

Dengan demikian, sebanyak 10 mL larutan CH₃COOH 100% dimasukkan dalam labu ukur 500 mL yang telah berisi dengan akua demineralisasi secukupnya dan diencerkan sampai tanda batas.

6. Pembuatan Larutan CH₃OH 1 ; 2 ; 3 ; 4 dan 5 M

Perhitungan molaritas dari CH₃OH 99,5% dapat menggunakan rumus :

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$
$$M = \frac{0,792 \times 99,5 \times 10}{32,04} = 24,60 \text{ M}$$

Pembuatan larutan CH₃OH 5 M dari larutan CH₃OH 99,5% sebanyak 500 mL dilakukan berdasarkan perhitungan sebagai berikut :

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$24,60 \text{ M} \cdot V_1 = 5 \text{ M} \cdot 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = 101,6 \text{ mL}$$

Dengan demikian, sebanyak 101,6 mL larutan CH₃OH 99,5% dimasukkan dalam labu ukur 500 mL yang telah berisi dengan akua demineralisasi secukupnya dan diencerkan sampai tanda batas.

Selanjutnya, untuk membuat larutan CH₃OH 1 ; 2 ; 3 dan 4 M dapat dilakukan dengan membuat pengeceran dari larutan CH₃OH 5 M sesuai dengan perhitungan berikut :

Larutan CH₃OH 1 M

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$5 \text{ M} \cdot V_1 = 1 \text{ M} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 20 \text{ mL}$$

Larutan CH₃OH 2 M

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$5 \text{ M} \cdot V_1 = 2 \text{ M} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 40 \text{ mL}$$

Larutan CH₃OH 3 M

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$5 \text{ M} \cdot V_1 = 3 \text{ M} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 60 \text{ mL}$$

Larutan CH₃OH 4 M

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$5 \text{ M} \cdot V_1 = 4 \text{ M} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 80 \text{ mL}$$

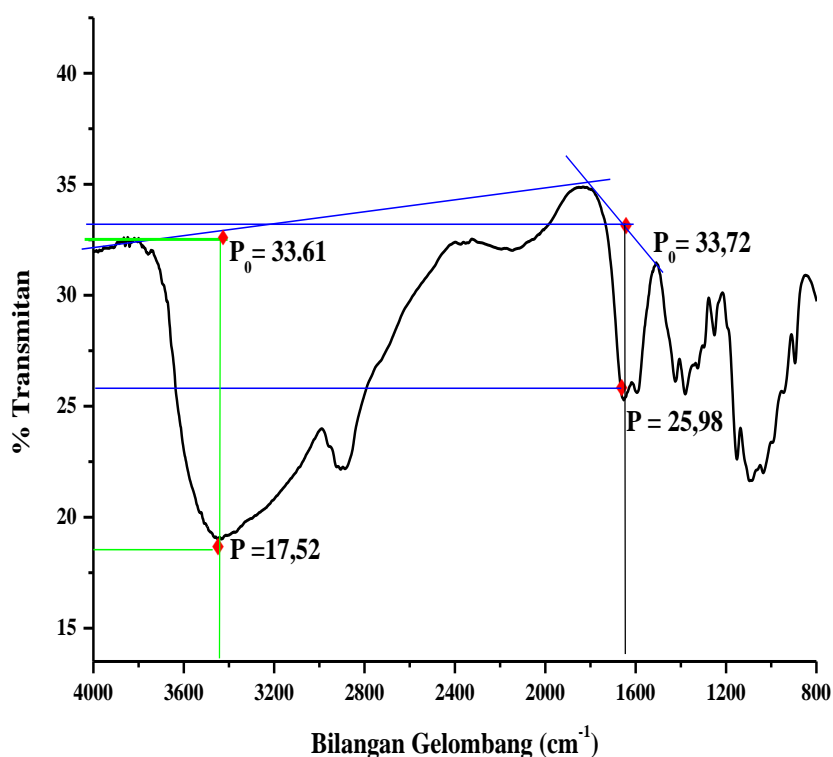
Dengan demikian, sebanyak 20 ; 40 ; 60 dan 80 mL larutan CH₃OH 5 M dimasukkan dalam labu ukur 100 mL yang telah berisi dengan akua demineralisasi secukupnya dan diencerkan sampai tanda batas.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN C

PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN

METODE BASELINE



Rumus untuk menghitung derajat deasetilasi (DD) adalah :

$$\% \text{ DD} = \left\{ 1 - \left[\frac{A_{1650}}{A_{3449}} \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100 \%$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Dimana :

A_{1650} = Serapan dari gugus amida

A_{3449} = Serapan dari gugus hidroksida

P_0 = % Transmittan pada garis dasar

P = % Transmittan pada puncak maksimum

1,33 = konstanta untuk kitin yang terdeasetilasi sempurna

Berdasarkan spektrum FTIR dari kitosan di atas, maka % DD dapat dihitung dengan cara sebagai berikut :

$$A_{3449} = \log \frac{33,61}{17,52} = 0,28$$

$$A_{1650} = \log \frac{33,72}{25,98} = 0,11$$

$$\begin{aligned} \% \text{ DD} &= \left\{ 1 - \left[\frac{0,08}{0,23} \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100 \% \\ &= \{ 1 - [0,34 \times 0,75] \} \times 100 \% \\ &= \{ 1 - 0,29 \} \times 100 \% \\ &= 71 \% \end{aligned}$$

LAMPIRAN D

HASIL ANALISIS PSA

1. Montmorilonit

a. Pengulangan 1

Sample Name: montmorilonit K-10

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, May 9, 2016 11:53:14 AM

Z-Average (nm): 1164.38

Derived Count Rate (kcps): 125093.068358...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

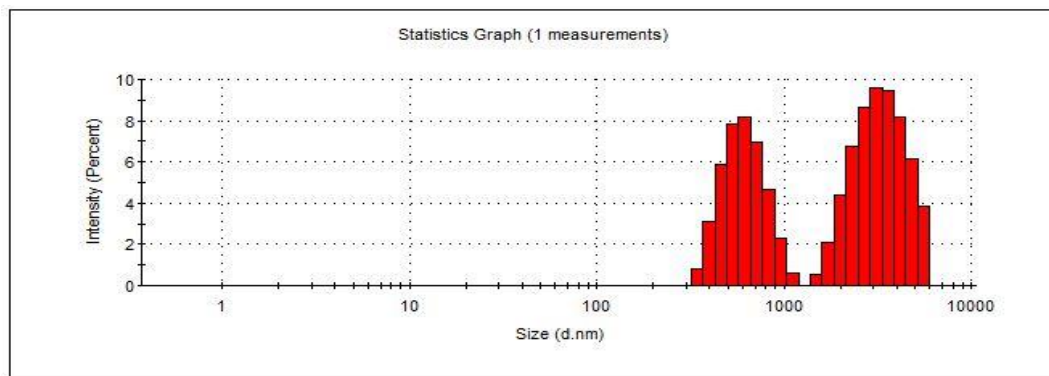
% Std Deviation: 0

% Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.615	0.0		78.82	0.0		1108	0.8
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	0.0		1281	0.0
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	0.0		1484	0.5
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	0.0		1718	2.1
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	0.0		1990	4.4
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	0.0		2305	6.7
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	0.0		2689	8.6
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	0.0		3091	9.8
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	0.0		3580	9.4
1.499	0.0		21.04	0.0		295.3	0.0		4145	8.2
1.736	0.0		24.36	0.0		342.0	0.8		4801	6.2
2.010	0.0		28.21	0.0		398.1	3.1		5580	3.9
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	5.9		6439	0.0
2.698	0.0		37.84	0.0		531.2	7.8		7458	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	8.2		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.0		712.4	6.9		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	0.0		825.0	4.7			
4.849	0.0		68.08	0.0		955.4	2.3			



b. Pengulangan 2

Sample Name: montmorilonit K-10

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, May 9, 2016 11:51:11 AM

Z-Average (nm): 1213.666

Derived Count Rate (kcps): 125802.371046...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

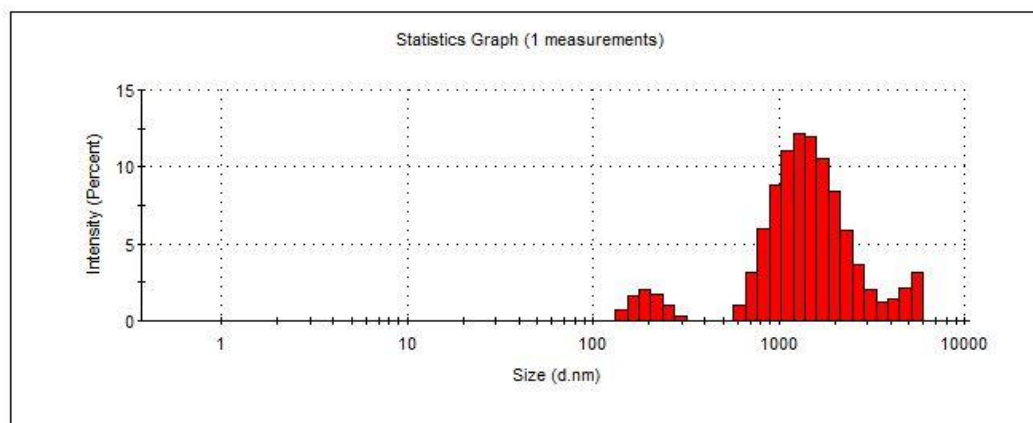
% Std Deviation: 0

% Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.615	0.0		78.82	0.0		1108	11.1
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	0.0		1281	12.2
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	0.0		1484	11.9
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	0.0		1718	10.8
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	0.7		1990	8.4
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	1.8		2305	5.9
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	2.0		2689	3.8
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	1.7		3091	2.0
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	1.0		3580	1.3
1.499	0.0		21.04	0.0		295.3	0.3		4145	1.4
1.736	0.0		24.38	0.0		342.0	0.0		4801	2.1
2.010	0.0		28.21	0.0		396.1	0.0		5560	3.1
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	0.0		6439	0.0
2.698	0.0		37.84	0.0		531.2	0.0		7456	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	1.1		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.0		712.4	3.2		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	0.0		825.0	8.0			
4.849	0.0		68.08	0.0		955.4	8.9			



c. Pengulangan 3

Sample Name: montmorillonit K-10

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, May 9, 2016 11:55:16 AM

Z-Average (nm): 1253.729

Derived Count Rate (kcps): 127559.035002...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

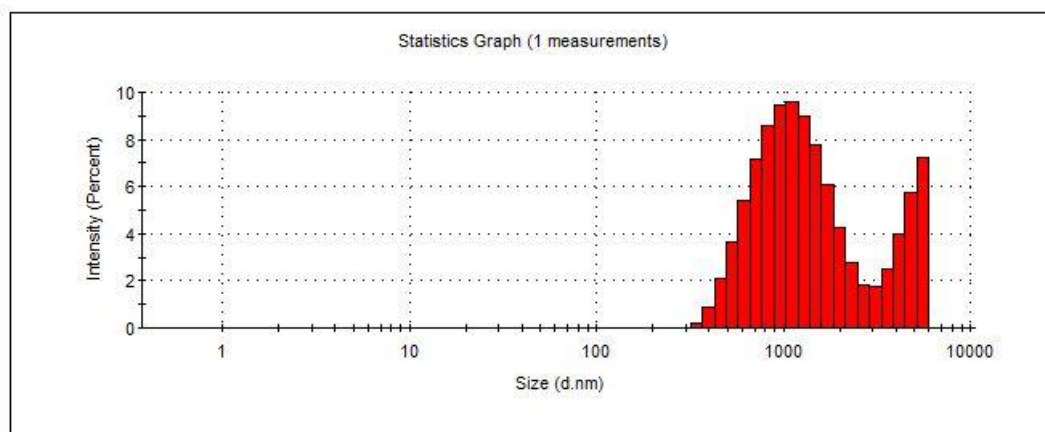
%Std Deviation: 0

%Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.615	0.0		78.82	0.0		1108	9.6
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	0.0		1281	9.0
0.5365	0.0		7.531	0.0		105.7	0.0		1484	7.8
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	0.0		1718	6.1
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	0.0		1990	4.3
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	0.0		2305	2.8
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	0.0		2669	1.9
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	0.0		3091	1.8
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	0.0		3580	2.5
1.499	0.0		21.04	0.0		295.3	0.0		4145	4.0
1.736	0.0		24.36	0.0		342.0	0.2		4801	5.7
2.010	0.0		28.21	0.0		398.1	0.9		5580	7.2
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	2.1		6439	0.0
2.696	0.0		37.84	0.0		531.2	3.6		7458	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	5.4		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.0		712.4	7.2		1.000e4	0.0
4.167	0.0		58.77	0.0		825.0	8.6			
4.849	0.0		68.06	0.0		955.4	9.4			



2. Sampel HCI-3N

a. Pengulangan 1

Sample Name: montmorilonit 3N

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, June 20, 2016 9:38:07 AM

Z-Average (nm): 243.458

Derived Count Rate (kcps): 475.509228909...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

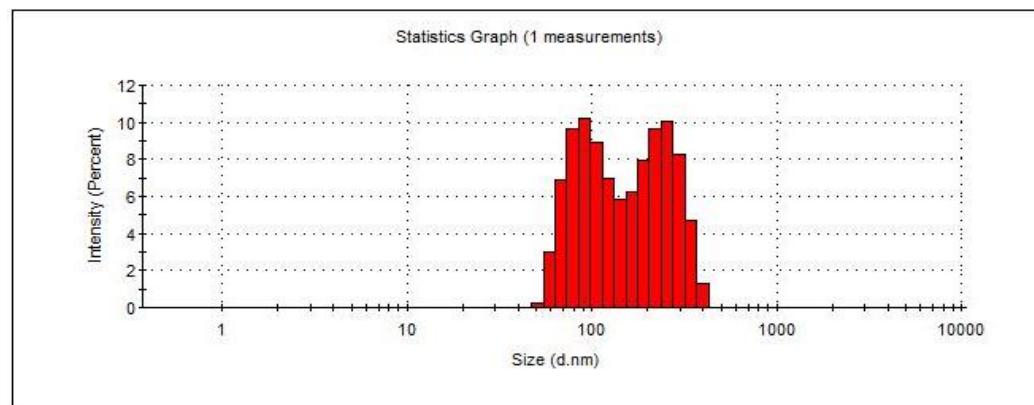
%Std Deviation: 0

%Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.815	0.0		78.82	9.8		1108	0.0
0.4832	0.0		6.503	0.0		91.28	10.2		1281	0.0
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	8.9		1484	0.0
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	7.0		1718	0.0
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	5.9		1990	0.0
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	6.3		2305	0.0
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	7.9		2889	0.0
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	9.7		3091	0.0
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	10.1		3580	0.0
1.499	0.0		21.04	0.0		295.3	8.3		4145	0.0
1.738	0.0		24.38	0.0		342.0	4.7		4801	0.0
2.010	0.0		28.21	0.0		398.1	1.3		5580	0.0
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	0.0		6439	0.0
2.698	0.0		37.84	0.0		531.2	0.0		7458	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	0.0		8835	0.0
3.615	0.0		50.75	0.3		712.4	0.0		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	3.0		825.0	0.0			
4.849	0.0		68.08	6.9		955.4	0.0			



b. Pengulangan 2

Sample Name: Montmorilonit 3N

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, June 20, 2016 9:21:34 AM

Z-Average (nm): 202.7465

Derived Count Rate (kcps): 27.4806499481...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

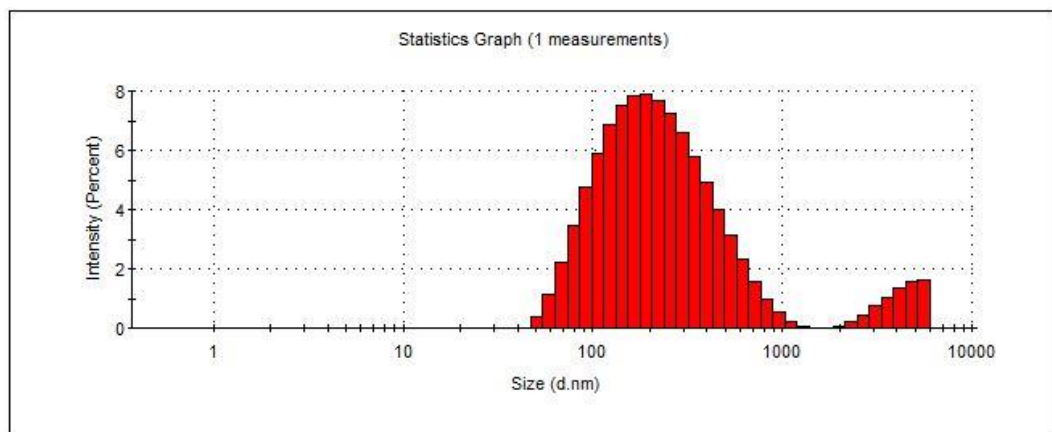
% Std Deviation: 0

% Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.615	0.0		78.82	3.5		1108	0.2
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	4.7		1281	0.1
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	5.9		1484	0.0
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	6.8		1718	0.0
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	7.5		1990	0.1
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	7.9		2305	0.2
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	7.9		2689	0.4
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	7.7		3091	0.7
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	7.2		3580	1.1
1.499	0.0		21.04	0.0		295.3	6.6		4145	1.3
1.736	0.0		24.36	0.0		342.0	5.8		4801	1.6
2.010	0.0		28.21	0.0		396.1	4.9		5560	1.6
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	4.0		6439	0.0
2.696	0.0		37.84	0.0		531.2	3.1		7458	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	2.3		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.4		712.4	1.6		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	1.1		825.0	1.0			
4.849	0.0		68.06	2.2		955.4	0.5			



c. Pengulangan 3

Sample Name: Montmorilonit 3N

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, June 20, 2016 9:15:07 AM

Z-Average (nm): 389.7014

Derived Count Rate (kcps): 29.1262664794...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

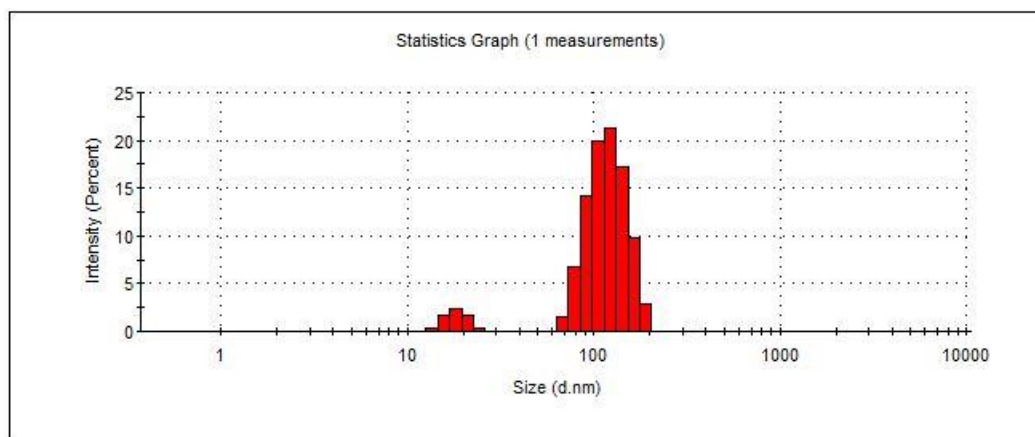
% Std Deviation: 0

% Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.815	0.0		78.82	8.8		1108	0.0
0.4832	0.0		6.503	0.0		91.28	14.2		1281	0.0
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	20.0		1484	0.0
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	21.2		1718	0.0
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	17.2		1990	0.0
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	9.8		2305	0.0
0.9849	0.0		13.54	0.4		190.1	2.9		2689	0.0
1.117	0.0		15.69	1.8		220.2	0.0		3091	0.0
1.294	0.0		18.17	2.4		255.0	0.0		3580	0.0
1.499	0.0		21.04	1.6		295.3	0.0		4145	0.0
1.738	0.0		24.38	0.3		342.0	0.0		4801	0.0
2.010	0.0		28.21	0.0		398.1	0.0		5580	0.0
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	0.0		6439	0.0
2.696	0.0		37.84	0.0		531.2	0.0		7456	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	0.0		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.0		712.4	0.0		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	0.0		825.0	0.0			
4.849	0.0		68.08	1.5		955.4	0.0			



3. Sampel HCl-6N

a. Pengulangan 1

Sample Name: montmorilonit 6N

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Friday, June 17, 2016 3:41:19 PM

Z-Average (nm): 128.4706

Derived Count Rate (kcps): 45.4828643798...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

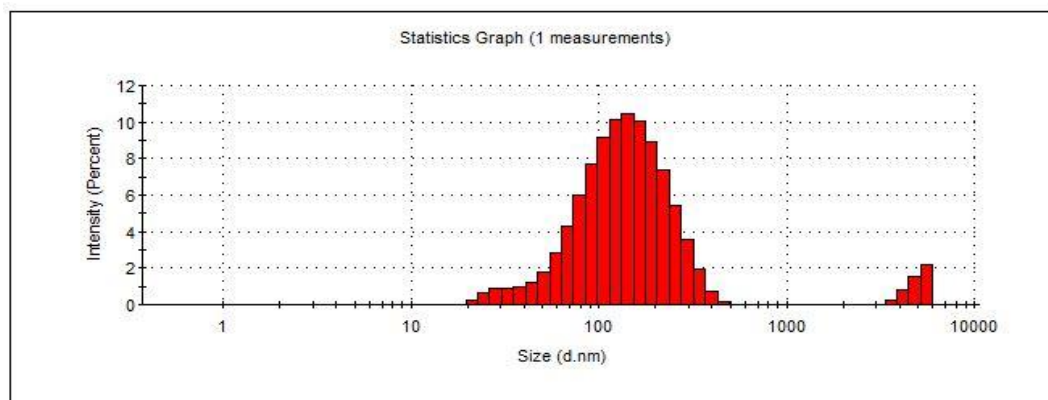
%Std Deviation: 0

%Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.815	0.0		78.82	8.0		1108	0.0
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	7.7		1281	0.0
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	9.1		1484	0.0
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	10.1		1718	0.0
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	10.4		1990	0.0
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	10.0		2305	0.0
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	8.9		2669	0.0
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	7.4		3091	0.0
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	5.5		3580	0.3
1.499	0.0		21.04	0.3		295.3	3.8		4145	0.8
1.738	0.0		24.38	0.6		342.0	1.9		4801	1.5
2.010	0.0		28.21	0.9		398.1	0.8		5560	2.2
2.328	0.0		32.67	0.9		458.7	0.1		6439	0.0
2.698	0.0		37.84	1.0		531.2	0.0		7458	0.0
3.122	0.0		43.82	1.2		615.1	0.0		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	1.8		712.4	0.0		1.000e4	0.0
4.167	0.0		58.77	2.8		825.0	0.0			
4.849	0.0		68.08	4.3		955.4	0.0			



b. Pengulangan 2

Sample Name: montmorilonit 6N

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Monday, June 20, 2016 9:28:00 AM

Z-Average (nm): 185.7091

Derived Count Rate (kcps): 27.8733139038...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

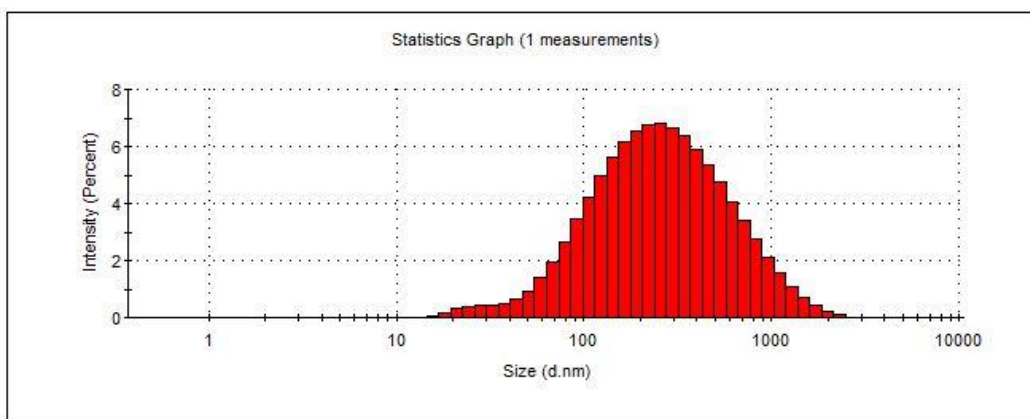
%Std Deviation: 0

%Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.615	0.0		78.82	2.7		1106	1.6
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	3.4		1281	1.1
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	4.2		1484	0.7
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	5.0		1718	0.4
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	5.8		1990	0.2
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	6.2		2305	0.1
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	6.6		2689	0.0
1.117	0.0		15.69	0.1		220.2	6.8		3091	0.0
1.294	0.0		18.17	0.2		255.0	6.8		3580	0.0
1.499	0.0		21.04	0.3		295.3	6.7		4145	0.0
1.738	0.0		24.36	0.4		342.0	6.4		4801	0.0
2.010	0.0		28.21	0.4		396.1	5.9		5560	0.0
2.328	0.0		32.67	0.4		458.7	5.4		6439	0.0
2.698	0.0		37.84	0.5		531.2	4.7		7458	0.0
3.122	0.0		43.62	0.6		615.1	4.1		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.9		712.4	3.4		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	1.4		825.0	2.7			
4.849	0.0		68.08	2.0		955.4	2.1			



c. Pengulangan 3

Sample Name: montmorilonit 6N

File Name: Yohana Ivana Kedang (Tesis PSA).dts

SOP Name: mansettings.nano

Measurement Date and Time: Friday, June 17, 2016 3:36:55 PM

Z-Average (nm): 159.2995

Derived Count Rate (kcps): 46.3722991943...

Standard Deviation: 0

Standard Deviation: 0

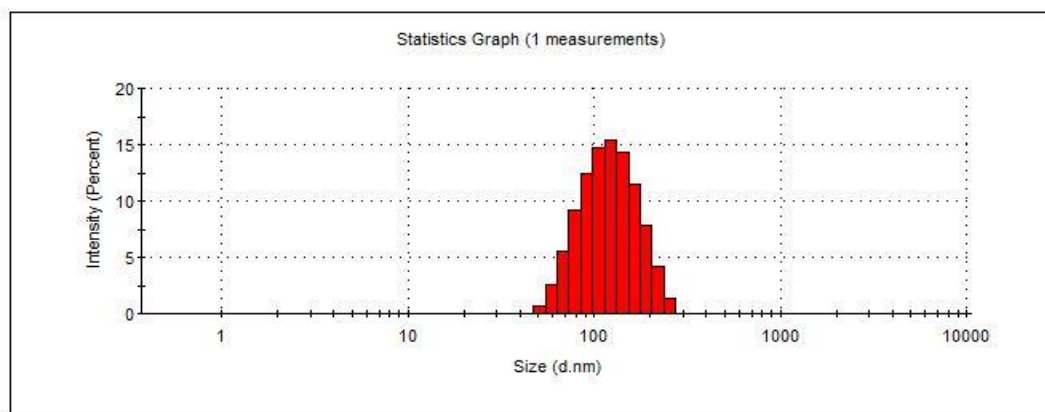
%Std Deviation: 0

%Std Deviation: 0

Variance: 0

Variance: 0

Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent	Std Dev Intensity Percent	Size d.nm	Mean Intensity Percent
0.4000	0.0		5.615	0.0		78.82	9.2		1108	0.0
0.4632	0.0		6.503	0.0		91.28	12.5		1281	0.0
0.5385	0.0		7.531	0.0		105.7	14.8		1484	0.0
0.6213	0.0		8.721	0.0		122.4	15.4		1718	0.0
0.7195	0.0		10.10	0.0		141.8	14.3		1990	0.0
0.8332	0.0		11.70	0.0		164.2	11.8		2305	0.0
0.9649	0.0		13.54	0.0		190.1	7.9		2869	0.0
1.117	0.0		15.69	0.0		220.2	4.2		3091	0.0
1.294	0.0		18.17	0.0		255.0	1.4		3580	0.0
1.499	0.0		21.04	0.0		295.3	0.0		4145	0.0
1.736	0.0		24.38	0.0		342.0	0.0		4801	0.0
2.010	0.0		28.21	0.0		396.1	0.0		5580	0.0
2.328	0.0		32.67	0.0		458.7	0.0		6439	0.0
2.696	0.0		37.84	0.0		531.2	0.0		7458	0.0
3.122	0.0		43.82	0.0		615.1	0.0		8635	0.0
3.615	0.0		50.75	0.7		712.4	0.0		1.000e4	0.0
4.187	0.0		58.77	2.6		825.0	0.0			
4.849	0.0		68.08	5.6		955.4	0.0			



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN E

HASIL ANALISIS XRD

1. Sampel I

Tabel E.1 hasil perhitungan ukuran rata-rata kristal sampel I

K	λ (cm)	2 θ	θ	COS θ	FWHM Left 2 θ	FWHM (Deg)	β (rad)	D (nm)
0.9	0.15406	17.705	4.3525	0.9971	0.0615	0.123	0.0021	64.774
0.9	0.15406	19.88	9.411	0.9865	0.0108	0.0215	0.0004	374.54
0.9	0.15406	22.93	11.463	0.9801	0.0501	0.1002	0.0017	80.898
0.9	0.15406	26.67	13.911	0.9735	0.0382	0.0763	0.0013	316.95
0.9	0.15406	27.82	13.208	0.9707	0.0133	0.0265	0.0005	108.84
0.9	0.15406	28.07	14.396	0.9686	0.0135	0.0269	0.0005	304.91
0.9	0.15406	31.18	15.955	0.9615	0.0097	0.0193	0.0003	428.11
0.9	0.15406	33.65	16.826	0.9572	0.0158	0.0315	0.0005	263.48
0.9	0.15406	38.38	19.192	0.9444	0.0408	0.0815	0.0014	103.21
0.9	0.15406	48.53	24.265	0.9117	0.0198	0.0395	0.0007	220.61
0.9	0.15406	49.29	24.643	0.9089	0.074	0.148	0.0026	59.056
0.9	0.15406	54.37	27.185	0.8895	0.0502	0.1004	0.0018	88.952
0.9	0.15406	54.98	27.49	0.8871	0.061	0.122	0.0021	73.405
0.9	0.15406	57.16	28.07	0.8782	0.0592	0.1183	0.0021	76.472
0.9	0.15406	61.67	30.835	0.8586	0.0243	0.0485	0.0008	190.76
0.9	0.15406	72.68	36.34	0.8055	0.0502	0.1004	0.0018	98.231
0.9	0.15406	73.84	36.919	0.7995	0.0598	0.1195	0.0021	83.153
						Jumlah D	=	2926.4
						Rata-rata D	=	172.14

2. Sampel II

Tabel E.2 hasil perhitungan ukuran rata-rata kristal sampel II

K	λ (nm)	2 θ	θ	COS θ	FWHM Left 2 θ	FWHM (Deg)	β (rad)	D (nm)
0.9	0.15406	17.819	8.909	0.9879	0.0917	0.183	0.0032	43.846
0.9	0.15406	19.884	9.942	0.985	0.0515	0.103	0.0018	78.305
0.9	0.15406	20.824	10.41	0.9835	0.0617	0.123	0.0022	65.456
0.9	0.15406	23.677	11.84	0.9787	0.0715	0.143	0.0025	56.762
0.9	0.15406	25.464	12.73	0.9754	0.1105	0.221	0.0039	36.853
0.9	0.15406	26.692	13.35	0.973	0.0501	0.100	0.0017	81.485
0.9	0.15406	28.085	13.9	0.9707	0.0715	0.143	0.0025	57.231
0.9	0.15406	29.932	14.97	0.9661	0.2007	0.401	0.0070	20.486
0.9	0.15406	31.174	15.66	0.9629	0.2007	0.401	0.0070	20.554
0.9	0.15406	32.072	16.04	0.9611	0.2676	0.535	0.0093	15.445
0.9	0.15406	34.942	17.47	0.9539	0.0715	0.143	0.0025	58.241
0.9	0.15406	36.020	18.01	0.9510	0.0715	0.143	0.0025	58.417
0.9	0.15406	36.551	18.28	0.9496	0.0917	0.183	0.0032	45.618
0.9	0.15406	38.815	19.41	0.9432	0.0817	0.163	0.0029	51.548
0.9	0.15406	39.532	19.77	0.9411	0.3346	0.669	0.0117	12.615
0.9	0.15406	40.332	20.17	0.9387	0.4015	0.803	0.014	10.539
0.9	0.15406	42.098	21.05	0.9333	0.2007	0.401	0.007	21.206
0.9	0.15406	45.512	22.76	0.9222	0.0626	0.125	0.0022	68.809
0.9	0.15406	50.158	25.08	0.9057	0.0575	0.115	0.002	76.271
0.9	0.15406	60.006	30.00	0.866	0.2676	0.535	0.0093	17.14
0.9	0.15406	61.887	30.94	0.8577	0.2007	0.401	0.007	23.076
0.9	0.15406	68.268	34.13	0.8277	0.1004	0.201	0.0035	47.797
0.9	0.15406	73.512	36.76	0.8012	0.2007	0.401	0.007	24.702
0.9	0.15406	81.322	40.66	0.7586	0.4691	0.938	0.0164	11.162
Jumlah D =								1003.6
Rata-rata D =								41.815

3. Sampel III

Tabel E.3 hasil perhitungan ukuran rata-rata kristal sampel III

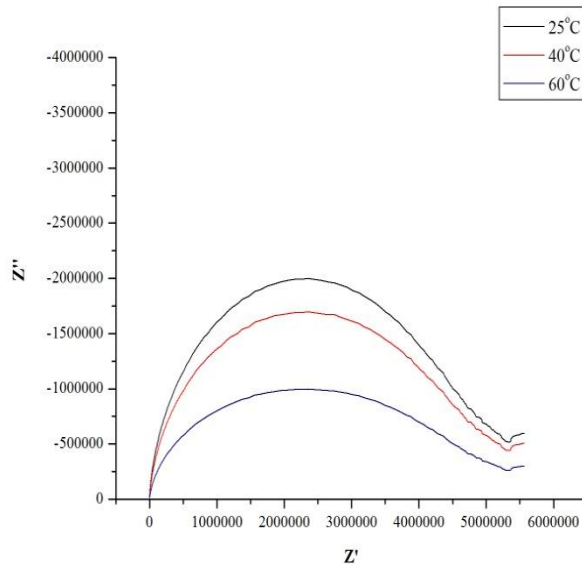
K	λ (nm)	2θ	θ	COS θ	FWHM Left 2θ	FWHM (Deg)	β (rad)	D (nm)
0.9	0.15406	19.865	9.883	0.9852	0.3346	0.6692	0.0117	12.05
0.9	0.15406	20.887	10.44	0.9834	0.2007	0.4014	0.007	20.125
0.9	0.15406	22.621	11.31	0.9806	0.2007	0.4014	0.007	20.183
0.9	0.15406	23.397	11.85	0.9787	0.3346	0.6692	0.0117	12.13
0.9	0.15406	25.656	12.83	0.975	0.1004	0.2008	0.0035	40.576
0.9	0.15406	26.603	13.30	0.9732	0.0612	0.1224	0.0021	66.693
0.9	0.15406	26.684	13.34	0.973	0.0502	0.1004	0.0018	81.321
0.9	0.15406	27.76	13.88	0.9708	0.4015	0.8030	0.014	10.191
0.9	0.15406	31.192	15.91	0.9617	0.2342	0.4684	0.0082	17.636
0.9	0.15406	33.994	17.37	0.9563	0.1673	0.3346	0.0058	24.827
0.9	0.15406	34.759	17.38	0.9543	0.2676	0.5352	0.0093	15.554
0.9	0.15406	37.77	18.89	0.9462	0.2676	0.5352	0.0093	15.688
0.9	0.15406	39.465	19.73	0.9413	0.2007	0.4014	0.007	21.026
0.9	0.15406	40.217	20.11	0.939	0.4015	0.8030	0.014	10.535
0.9	0.15406	42.412	21.21	0.9323	0.4015	0.8030	0.014	10.612
0.9	0.15406	45.827	22.91	0.9211	0.8029	1.6058	0.028	5.371
0.9	0.15406	48.227	24.11	0.9127	0.4015	0.803	0.014	10.839
0.9	0.15406	50.147	25.07	0.9058	0.2007	0.4014	0.007	21.851
0.9	0.15406	52.487	26.24	0.8969	0.3346	0.6692	0.0117	13.236
0.9	0.15406	55.191	27.60	0.8862	0.5353	1.0706	0.0187	8.3729
0.9	0.15406	59.955	29.98	0.8662	0.1004	0.2008	0.0035	45.673
0.9	0.15406	64.013	32.01	0.848	0.2007	0.4014	0.007	23.339
0.9	0.15406	68.23	34.12	0.8279	0.2676	0.5352	0.0093	17.929
0.9	0.15406	81.372	40.69	0.7583	0.5353	1.0706	0.0187	9.7857
Jumlah D =								535.54
Rata-rata D =								22.314

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN F

PERHITUNGAN KONDUKTIVITAS PROTON

1. Membran Kitosan Murni (CS)



$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

Ket :

σ = Konduktivitas Proton ($S\ cm^{-1}$)

L = Tebal Membran (cm)

d = Jarak Elektroda (cm)

s = Lebar Elektroda (cm)

R= Tahanan Membran (Ω)

Gambar F.1 Kurva Impedansi dari membran CS/SSA pada suhu 25 – 60°C.

a. CS Murni (25°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,46.10^5 \times 0,4 \times 1,4.10^{-2}}$$

$$\sigma = 1,08 \times 10^{-3} S/cm$$

b. CS Murni (40°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{1,15.10^5 \times 0,4 \times 1,4.10^{-2}}$$

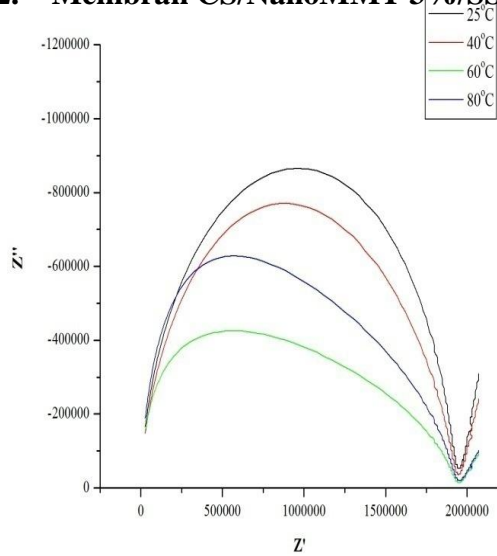
$$\sigma = 2,32 \times 10^{-3} S/cm$$

c. CS Murni (60°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{6,92.10^4 \times 0,4 \times 1,4.10^{-2}}$$

$$\sigma = 3,87 \times 10^{-3} S/cm$$

2. Membran CS/NanoMMT 3%/SSA



$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

Ket :

σ = Konduktivitas Proton ($S \text{ cm}^{-1}$)

L = Tebal Membran (cm)

d = Jarak Elektroda (cm)

s = Lebar Elektroda (cm)

R= Tahanan Membran (Ω)

Gambar F.2 Kurva Impedansi dari membran CS/Nanomontmorilonit 3%/SSA pada suhu 25 – 80°C

a. CS/NanoMMT 3%/SSA (25°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{1,38.10^5 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

$$\sigma = 1,81 \times 10^{-3} S/cm$$

b. CS/NanoMMT 3%/SSA (40°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,13.10^4 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

$$\sigma = 6,05 \times 10^{-3} S/cm$$

c. CS/NanoMMT 3%/SSA (60°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,83.10^5 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

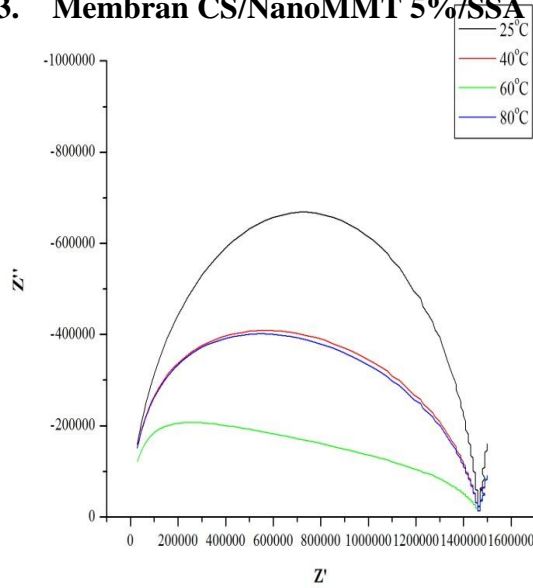
$$\sigma = 8,83 \times 10^{-3} S/cm$$

d. CS/NanoMMT 3%/SSA (80°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,64.10^4 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

$$\sigma = 9,47 \times 10^{-3} S/cm$$

3. Membran CS/NanoMMT 5%/SSA



$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

Ket :

σ = Konduktivitas Proton ($S \text{ cm}^{-1}$)

L = Tebal Membran (cm)

d = Jarak Elektroda (cm)

s = Lebar Elektroda (cm)

R= Tahanan Membran (Ω)

Gambar F.3 Kurva Impedansi dari membran CS/Nanomontmorilonit 5%/SSA pada suhu 25 – 80°C

a. CS/NanoMMT 5%/SSA (25°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{1,58.10^5 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

$$\sigma = 1,58 \times 10^{-3} S/cm$$

b. CS/NanoMMT 5%/SSA (40°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,97.10^4 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

$$\sigma = 5,03 \times 10^{-3} S/cm$$

c. CS/NanoMMT 5%/SSA (60°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,01.10^4 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

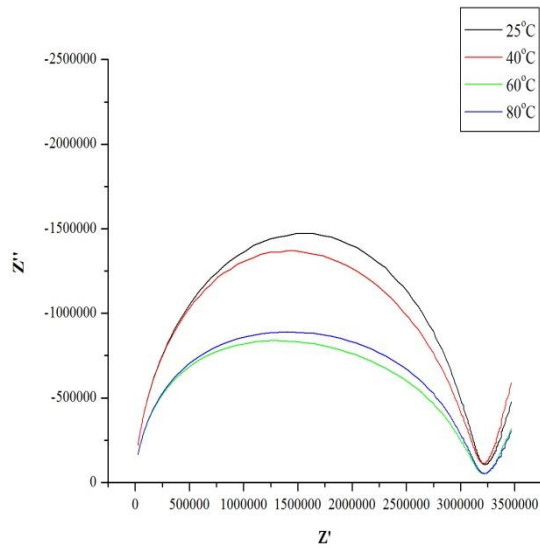
$$\sigma = 8,31 \times 10^{-3} S/cm$$

d. CS/NanoMMT 5%/SSA (80°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,69.10^4 \times 0,4 \times 1,5.10^{-2}}$$

$$\sigma = 9,29 \times 10^{-3} S/cm$$

4. Membran CS/NanoMMT 10%/SSA



$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

Ket :

σ = Konduktivitas Proton ($S \text{ cm}^{-1}$)

L = Tebal Membran (cm)

d = Jarak Elektroda (cm)

s = Lebar Elektroda (cm)

R = Tahanan Membran (Ω)

Gambar F.4 Kurva Impedansi dari membran CS/Nanomontmorilonit 10%/SSA pada suhu 25 – 80°C

a. CS/NanoMMT 10%/SSA (25°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,08.10^5 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 1,26 \times 10^{-3} S/cm$$

b. CS/NanoMMT 10%/SSA (40°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{6,87.10^4 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 3,41 \times 10^{-3} S/cm$$

c. CS/NanoMMT 10%/SSA (60°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,44.10^4 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

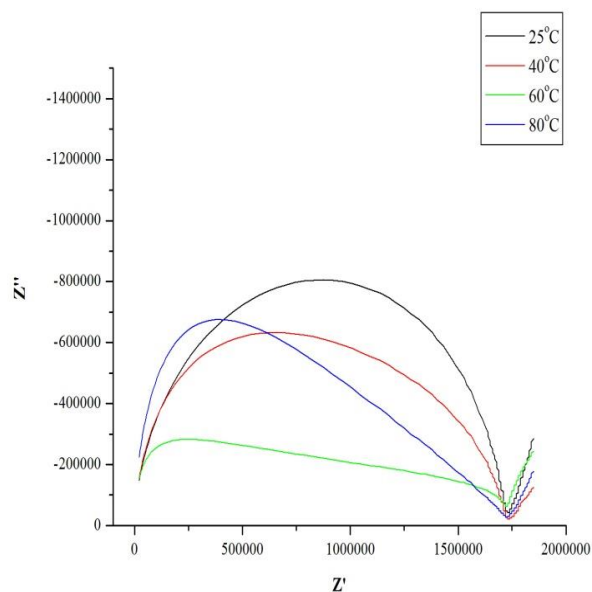
$$\sigma = 5,27 \times 10^{-3} S/cm$$

d. CS/NanoMMT 10%/SSA (80°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,29 \cdot 10^4 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 7,12 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

5. Membran CS/NanoMMT 15%/SSA



$$\sigma = \frac{d}{R \times s \times L}$$

Ket :

σ = Konduktivitas Proton (S cm^{-1})

L = Tebal Membran (cm)

d = Jarak Elektroda (cm)

s = Lebar Elektroda (cm)

R= Tahanan Membran (Ω)

Gambar F.5 Kurva Impedansi dari membran CS/Nanomontmorilonit 15%/SSA pada suhu 25 – 80°C

a. CS/NanoMMT 15%/SSA (25°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{2,27 \cdot 10^5 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 1,03 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

b. CS/NanoMMT 15%/SSA (40°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{1,02 \cdot 10^5 \times 0,4 \times 1,6 \cdot 10^{-2}}$$

$$\sigma = 2,29 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

c. CS/NanoMMT 15%/SSA (60°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{4,43.10^4 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 5,28 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

d. CS/NanoMMT 15%/SSA (80°C) :

$$\sigma = \frac{1,5}{3,97.10^4 \times 0,4 \times 1,6.10^{-2}}$$

$$\sigma = 5,90 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$

LAMPIRAN G

PERHITUNGAN KAPASITAS PERTUKARAN ION

Tabel G.1 hasil perhitungan kapasitas penukar ion masing- masing membran.

Membran	Bobot Membran (gram)	Volume HCL (B)	Volume HCL (P)	KPI (meq/gram)	Rata-rata (meq/gram)
CS	0,0529	18,00	17,16	0,79	0,82
	0,0529	18,00	17,10	0,85	
	0,0528	18,00	17,11	0,84	
CS/NanoMMT 3%/SSA	0,0243	18,00	13,73	8,83	8,83
	0,0242	18,00	13,71	8,86	
	0,0243	18,00	13,72	8,81	
CS/NanoMMT 5%/SSA	0,0337	18,00	13,76	6,29	6,37
	0,0336	18,00	13,70	6,39	
	0,0336	18,00	13,68	6,42	
CS/NanoMMT 10%/SSA	0,0412	18,00	14,33	4,45	4,45
	0,0412	18,00	14,34	4,44	
	0,0412	18,00	14,33	4,45	
CS/NanoMMT 15%/SSA	0,0588	18,00	15,22	2,36	2,39
	0,0587	18,00	15,20	2,39	
	0,0587	18,00	15,16	2,42	

Perhitungan Kapasitas Pertukaran Ion dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$IEC = \frac{(B - P) \times 0,01 \times 5}{m} \quad (F.1)$$

Keterangan:

B = ml HCl untuk titrasi tanpa membran

P = ml HCl untuk titrasi dengan penambahan membran

0,01 = Konsentrasi HCl (N)

5 = Konservasi NaOH dari 50 ml ke 10 ml

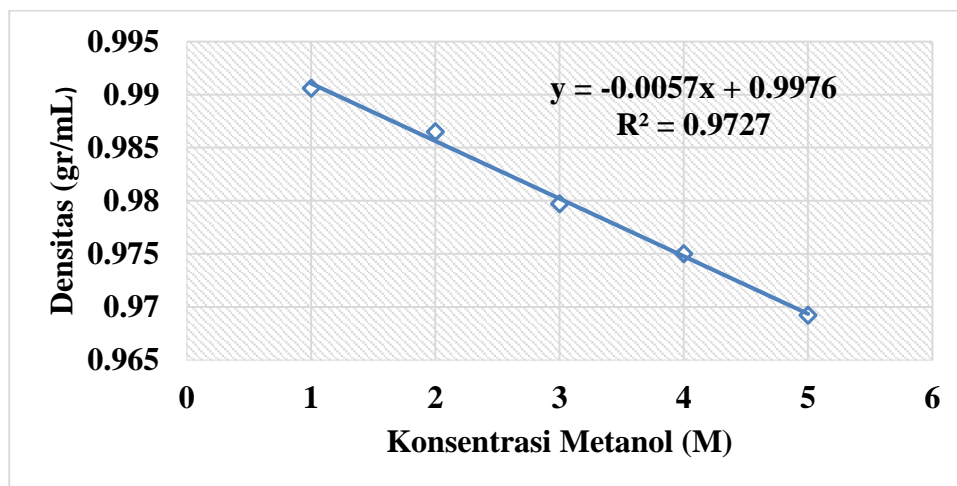
m = Massa (gram)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN H

PERHITUNGAN PERMEABILITAS METANOL

1. Kurva kalibrasi antara konsentrasi Vs densitas larutan standar metanol.



Gambar H.1 hasil kurva kalibrasi hubungan konsentrasi dan densitas larutan standar metanol

2. Perhitungan densitas metanol pada Kompartemen B

Persamaan yang digunakan untuk menghitung densitas dari metanol adalah :

$$\text{Densitas} = \frac{\text{Berat total (pikno + sampel)} - \text{Berat pikno kosong}}{\text{volume piknometer}}$$

Contoh perhitungan densitas metanol untuk membran CS/MMT 3%/SSA adalah sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Densitas} &= \frac{(27,4257 - 17,2247) \text{ gram}}{10,246 \text{ mL}} \\ &= 0,99561 \text{ gr/mL} \end{aligned}$$

Hasil perhitungan untuk membran yang lain dapat pada Tabel dibawah ini :

Tabel H.1 hasil perhitungan densitas dari metanol untuk masing-masing membran

Membran	Waktu	Berat total	Berat piknometer	Densitas
CS	600	274,320	172,247	0,99622
	1800	274,291	172,247	0,99594
	3000	274,278	172,247	0,99581
	4200	274,264	172,247	0,99568
	5400	274,240	172,247	0,99544
CS/NanoMMT-3%/ SSA	600	274,304	172,247	0,99607
	1800	274,285	172,247	0,99588
	3000	274,280	172,247	0,99583
	4200	274,265	172,247	0,99569
	5400	274,253	172,247	0,99557
CS/NanoMMT 5%/ SSA	600	274,283	172,247	0,99586
	1800	274,280	172,247	0,99583
	3000	274,273	172,247	0,99582
	4200	274,268	172,247	0,99579
	5400	274,263	172,247	0,99567
CS/NanoMMT 10%/ SSA	600	274,279	172,247	0,99582
	1800	274,274	172,247	0,99577
	3000	274,267	172,247	0,99571
	4200	274,262	172,247	0,99566
	5400	274,259	172,247	0,99563
CS/NanoMMT 15%/SSA	600	274,387	172,247	0,99590
	1800	274,280	172,247	0,99583
	3000	274,272	172,247	0,99575
	4200	274,264	172,247	0,99568
	5400	274,257	172,247	0,99561

Volume Piknometer (17,2247 gr) = 10,246 mL

3. Perhitungan konsentrasi metanol pada kompartemen B

Konsentrasi metanol diperoleh melalui interpolasi densitas pada persamaan

garis : $y = -0,0057x + 0,9976$

dimana, y = densitas dan x = konsentrasi

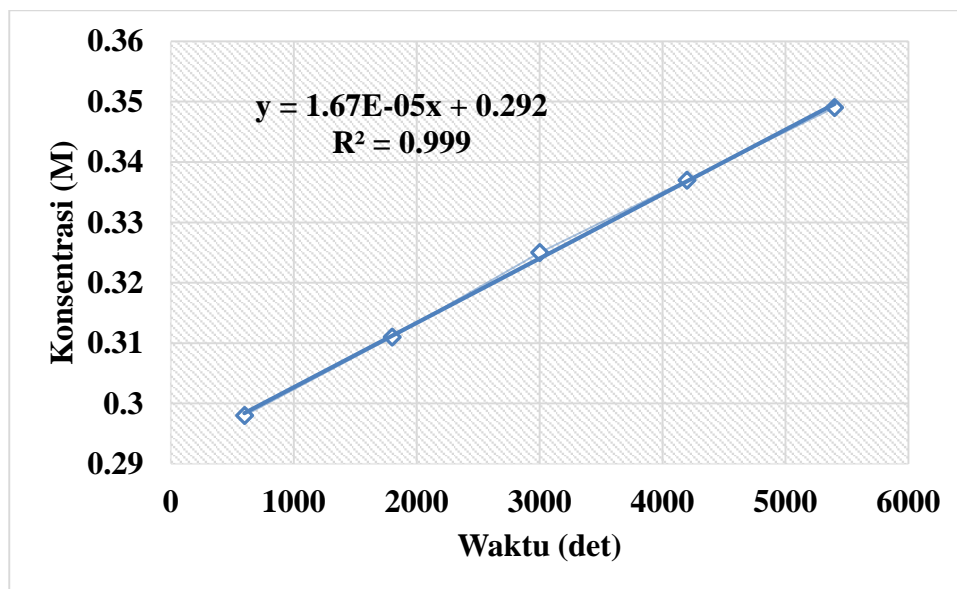
Contoh perhitungan konsentrasi metanol untuk membran CS/NanoMMT 15%/SSA:

Densitas = 0,99561 maka,

$$\begin{aligned}
 0,99561 &= -0,0057x + 0,9976 \\
 0,99561 - 0,9976 &= -0,0057x \\
 -0,00199 &= -0,0057x \\
 x &= -0,00199/-0,0057 \\
 x &= 0,349 \text{ M}
 \end{aligned}$$

4. Perhitungan Permeabilitas Metanol

Untuk menghitung harga permeabilitas metanol dari masing-masing membran, maka terlebih dahulu dibuat kurva antara waktu vs konsentrasi metanol. Sebagai contoh pembuatan kurva pada membran CS/NanoMMT 15%/SSA berikut ini :



Gambar H.1 kurva hubungan waktu dan konsentrasi metanol pada membran komposit CS/NanoMMT 15%/ SSA

Konsentrasi Metanol di kompartemen B merupakan fungsi waktu :

$$C_b(t) = \frac{A \times DK}{V L} C_a(t - t_0)$$

Sehingga :

$$\text{Slope} = \frac{A \times DK}{V L} C_a$$

Maka :

$$\text{Permeabilitas (DK)} = \frac{\text{Slope} \times V \times L}{A \times C_a(\Delta T)}$$

Dimana :

V (mL) = Volume Metanol yang dipakai, L (cm) = tebal membran, A (cm²) = luas area membran, C_a (M) = konsentrasi awal metanol, t (s) = waktu akhir, t₀ (s) = waktu awal.

Sehingga dari rumus diatas permeabilitas metanol untuk membran CS/NanoMMT 15%/SSA adalah :

$$\begin{aligned} \text{Permeabilitas (DK)} &= \frac{0,0000167 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} \times 60 \text{ cm}^3 \times 0,016 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2 \times 5 \text{ M} \times 0,04} \\ &= 9,5732 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Hasil perhitungan nilai permeabilitas metanol untuk membran yang lain dapat pada Tabel dibawah ini :

Tabel H.2 hasil perhitungan permeabilitas metanol untuk masing-masing membran.

Membran	Waktu (detik)	Densitas (gr/mL)	Kons. (M)	Slope	Tebal (cm)	Permeabilitas (cm²/s)
CS	600	0,99622	0,24216	0,00003	0,014	1,4905 x 10 ⁻⁶
	1800	0,99594	0,29133			
	3000	0,99581	0,31425			
	4200	0,99568	0,33726			
	5400	0,99544	0,37918			
CS/Nano MMT 3%/ SSA	600	0,99607	0,26817	0,000002	0,015	1,2229 x 10 ⁻⁷
	1800	0,99588	0,30219			
	3000	0,99583	0,31135			
	4200	0,99569	0,34642			
	5400	0,99557	0,35626			
CS/Nano MMT 5%/ SSA	600	0,99586	0,30523	0,000006	0,015	3,6688 x 10 ⁻⁷
	1800	0,99583	0,31138			
	3000	0,99582	0,31246			
	4200	0,99579	0,31842			
	5400	0,99567	0,33907			
CS/Nano MMT 10%/ SSA	600	0,99582	0,31228	0,00000786	0,016	4,5057 x 10 ⁻⁷
	1800	0,99577	0,32517			
	3000	0,99571	0,33239			
	4200	0,99566	0,34008			
	5400	0,99563	0,34648			
CS/Nano MMT 15%/ SSA	600	0,99590	0,29824	0,0000167	0,016	9,5732 x 10 ⁻⁷
	1800	0,99583	0,23115			
	3000	0,99575	0,32539			
	4200	0,99568	0,33719			
	5400	0,99561	0,34937			

BIODATA PENULIS



Yohana Ivana Kedang, dilahirkan di Waibalun - NTT pada tanggal 07 April 1991 dan merupakan anak ketiga dari 4 bersaudara pasangan Bapak Yohanes Dagang Kedang dan Ibu Sisilia Marselina Fernandez. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Inpres Waibalun (1997-2003), SMPK Mater Inviolata (2003-2006), dan SMAK Yohanes Paulus II Waibalun (2006-2009). Penulis melanjutkan jenjang pendidikan S1 (2009-2013) di Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan Universitas Nusa Cendana melalui jalur PMDK. Selama kuliah S1, penulis mengambil riset di bidang minat Organik. Selama masa studinya penulis aktif dalam kegiatan organisasi. Penulis pernah menjabat sebagai bendahara OSIS SMPK Mater Inviolata, Sekretaris OSIS SMAK Yohanes Paulus II, terlibat dalam remaja dan taruna Jongkudi. Selain itu, penulis pernah meraih penghargaan dibidang keilmuan sebagai juara 3 pidato bahasa inggris SMA tingkat kabupaten Sikka (2006), juara 2 olimpiade nasional SMA tingkat kabupaten Flores Timur (2008) dibidang studi matematika, juara 2 bidang ilmu PKN SMA tingkat propinsi NTT (2008) dan juara 2 pentas seni tari SMA tingkat propinsi NTT (2009). Setelah mendapatkan gelar sarjana, penulis memperoleh beasiswa LPDP (Lembaga Pengelola Dana Pendidikan) dalam negeri dan melanjutkan studi S2 di jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh November. Penulis tercatat sebagai mahasiswa S2 Kimia angkatan 2015 dengan nomor registrasi pendaftaran (NRP). 1415201 005. Pada akhir masa studi, penulis melakukan penelitian di bidang minat Kimia Fisik, dibawah bimbingan Bapak Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.

Email : ivanayohana@yahoo.com

Mobile: 0812 3920 0126